Ueber die Umwandlung von o- bezw. p-Toluidinazoacetessigester in Arylhydrazonglyoxylsäureester, Hydrazidine, Thiobiazolonsulfide, Tetrazole und Formazylverbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

vorgelegt von

Richard Engler
aus Stuttgart.

1918
A. Oelschläger'sche Buchdruckerei Calw.

Von der Fakultät angenommen am 1. August 1918
Referent: Prof. Dr. Wislicenus.

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter der Leitung des Herrn Professors Dr. C. Bülow im chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. Bülow

für das mir in reichem Masse erwiesene Wohlwollen und die liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit herzlichst zu danken.

Desgleichen weiss ich mich dem Vorstande des chemischen Instituts,

Herrn Professor Dr. W. Wislicenus

für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548026_0110

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Theoretischer Teil 1

Experimenteller Teil 34

Überführung des o-Toluidinazoacetessigesters in den α-Chlorα-[4-Chlor 2-methylphenylhydrazon]glyoxylsäureester . . . 36

α-Cyanα-[4-Chlor 2-methylphenylhydrazon]glyoxylsäureester . 38

Überführung des p-Toluidinazoacetessigesters in den α-Chlorα-[2-Chlor 4-methylphenylhydrazon]glyoxylsäureester . . . 46

α-Cyanα-[2-Chlor 4-methylphenylhydrazon]glyoxylsäureester . 49

α-Chlorα-[4-methylphenylhydrazon]glyoxylsäureester 52

α-Amidoα-[2-Chlor 4-methylphenylhydrazon]glyoxylsäureester und dessen Spaltung durch konzentrierte Salzsäure 54

α-Amidoα-[2-Chlor 4-methylphenylhydrazon]glyoxylsäureamid 63

α - Amidoα - [2 - Chlor 4 - methylphenylhydrazon]glyoxylsäurehydrazid und dessen Kondensation mit Aldehyden und Ketonen 68

[α-Amidoα - (2 - Chlor 4 - methylphenylhydrazon)]glyoxylsäure [N 2-5 dimethylpyrrol 3-4 dicarbonsäureester]amid 79

α-Azidoα - [2-Chlor 4-methylphenylhydrazon]glyoxylsäureester 81

4-[2-Chlor 4-methylphenyl] [1-Thio 3-4 biazolonsulfid] 2-carbonsäureester 83

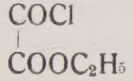
3-[2-Chlor 4-methylphenyl] 1-2-3-4 Tetrazol 5 Carbonsäureester 87

α-Amidoα-[2-Chlor 4-methylphenylhydrazon]glyoxylsäure . . 89

2,2'-Dichlor 4,4'-dimethylformazylwasserstoff 90

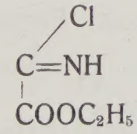
Theoretischer Teil.

Bei seinen Untersuchungen über die Monochloride der zweibasischen Säuren erhielt L. Henry[1]) im Jahre 1871 u. a. durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf ätheroxalsaures Kalium das Aethyloxy-Oxalylchlorid

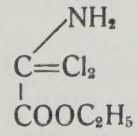


eine Verbindung mit den gewöhnlichen Eigenschaften der Säurechloride, die nach der heutigen Nomenklatur als das Chlorid des Oxalsäuremonoaethylesters oder als Chlorglyoxylsäureäthylester zu bezeichnen ist.

Das Sauerstoffatom der Chlorcarbonylgruppe läßt sich nun indirekt durch verschiedene zweiwertige Stickstoff enthaltende Radikale ersetzen, so berichtet Wallach[2]) von einem Oxamethanchlorid von der Formel



das er neben



[1]) L. Henry, B. 4, 599 (1871).
[2]) Wallach, A. 184, 11 (1877).

durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Oxaminsäureaethylester erhielt. Er formulierte den Vorgang auf folgende Weise:

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ CONH_2 \end{matrix} + PCl_5 = \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ CCl_2NH_2 \end{matrix} + POCl_3$$

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ CCl_2NH_2 \end{matrix} = \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ CCl{=}NH \end{matrix} + HCl$$

Das Oxamethanchlorid stellt weiße, leicht zersetzliche Kristallnadeln dar und ist als ein Imidochlorid des Oxalsäuremonoaethylesters aufzufassen.

Auch der Ersatz des Sauerstoffs durch den zweiwertigen Rest = N O H ist bekannt. Pröpper bringt u. a. in seiner Abhandlung über die Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Acetessigester[3]) eine Darstellungsweise des Chloroximidoessigäthers

$$\begin{matrix} Cl \\ \diagup \\ C{=}NOH \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$$

der auch als ein Oximidochlorid des Oxalsäureaethylesters oder als Chloroximidoglyoxylsäureaethylester bezeichnet werden kann. Der Körper kristallisiert in weißen Säulchen.

Eine Verbindung von der Formel

$$\begin{matrix} Cl \\ \diagup \\ C{=}N{-}NH_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$$

in der sich die zweitwertige Gruppe = N — NH_2 befindet, ist nicht bekannt; dagegen erwähnt G. Favrel[4]) das Phenylhydrazon des Aethyloxalsäurechlorids von der Formel

---

[3]) Pröpper, A. 222, 50 (1884).
[4]) G. Favrel, C. r. 134, 1312 u. C. 1902 (2) 187.

$$\left[\begin{array}{c} C_6H_5-N-N \\ \quad\quad | \\ \quad\quad H \end{array}\right] = \begin{array}{c} C-Cl \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

das er durch Einwirkung von Benzoldiazoniumchlorid auf Monochloracetessigester in Form von hellgelben Kristallen erhielt.

Zu derselben Körperklasse gelangten auch Bülow und Neber[5]) bei ihren Arbeiten über die Aufspaltung des Anilinazoacetessigesters.

Nachdem es Victor v. Richter und H. Münzer[6]) und Arnulf Hecking[7]) gelungen war, durch verdünnte Natronlauge bezw. durch Brom die Carbaethoxylgruppe abzuspalten, und alle Versuche, den Acetylrest abzulösen, erfolglos blieben, erreichten dies Bülow und Neber dadurch, daß sie den Anilinazoacetessigester unter bestimmten experimentellen Bedingungen mit Chlor behandelten. Sie erhielten dabei zwei neue kohlenstoffreichere Halogenverbindungen, die als Monochlor-glyoxylsäureester [mono- bez. dichlor-phenylhydrazon] anzusehen sind.

Der Vorgang ist bei Eintritt von 2 Atomen Chlor in den Kern folgender:

$$\left[C_6H_5-N=N\right] -\begin{array}{c} CH-COOC_2H_5 \\ | \\ CO-CH_3 \end{array} + 3\,Cl_2$$

$$= \left[\begin{array}{c} \quad\quad Cl \\ \quad\quad | \\ Cl-C_6H_3-NH-N \end{array}\right] = \begin{array}{c} C-Cl \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + CH_3.COCl + 2\,HCl$$

Das im aliphatischen Rest befindliche Chloratom ist äusserst reaktionsfähig und läßt sich durch die verschiedenartigsten einwertigen Radikale ersetzen, wie Bülow und seine Mitarbeiter durch spätere Arbeiten dargelegt haben.

---

[5]) Bülow u. Neber, Ber. 45, 3732 (1912).

[6]) V. v. Richter u. H. Münzer, Ber. 17, 1927 (1884).

[7]) Arnuli Hecking, Inaug.-Diss. Tübingen, Juli 1910.

Auch Bowack und Lapworth[8]) haben auf diesem Gebiet gearbeitet. Sie benützten hauptsächlich die Favrel'sche Methode, erhielten jedoch die fraglichen Verbindungen auch durch direkte Chlorierung des Anilinazoacetessigesters. Auf letztere Weise gelangten sie ohne genaue Angabe der Versuchsbedingungen und des angewandten Lösungsmittels zu einer schwer zu trennenden Mischung von α-Chlorα-[phenylhydrazon]glyoxylsäureester und α-Chlor-α[4-Chlorphenylhydrazon]glyoxylsäureester von den Formeln:

$$\left[C_6H_5—NH—N \right] = \begin{matrix} C—Cl \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$$

und

$$\left[C_6H_4.Cl—NH—N \right] = \begin{matrix} C—Cl \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$$

Bülow und Neber erhielten in erster Linie den α-Chlor-α-[2-4 dichlorphenylhydrazon]glyoxylsäureester und nur unter ganz bestimmten Bedingungen auch den α-Chlor-α-[4-Chlorphenylhydrazon]glyoxylsäureester vom Schmelzpunkt 150° in Form von schneeweißen Nadeln.[9]) Das von Bowack und Lapworth hergestellte Präparat bestand aus blaßgelben Nadeln, die bei 145 bis 146°[10]) schmolzen, also offenbar nicht rein waren.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit bestand nun darin, zu untersuchen, wie sich o- und p-Toluidinazoacetessigester bei der Chlorierung verhalten; ferner war es interessant, zu erfahren, ob sich auch hier wieder Unterschiede zeigten bezüglich der Angaben von Bowack und Lapworth, die ebenfalls den p-Toluidinazoacetessigester chlorierten.

Während der o-Toluidinazoacetessigester[11]) nur kurze Erwähnung in der Literatur findet, wird dagegen beim

---

[8]) Soc. 87, 1854. Bowack u. Lapworth.
[9]) Bülow u. Neber, Ber. 45, 3743 (1912).
[10]) Bowack u. Lapworth, Soc. 87, 1862 (1905).
[11]) C. Bülow u. Fr. Schaub, B. 41, 2359 (1908).

p-Toluidinazoacetessigester bereits über die Abspaltung der Carboxylgruppe[12]) berichtet.

Chlorierung des o-Toluidinazoacetessigesters.

In die mit Eiswasser gekühlte alkoholische Lösung des Esters leitete man in lebhaftem Tempo Chlor ein, wobei ein kristallinischer Körper ausfiel, der in gereinigtem Zustande weiße bei 110° schmelzende Nädelchen darstellte. Die Verwendung von Alkohol als Lösungsmittel hat gegenüber dem von Bülow und Neber bei der Chlorierung des Anilinazoacetessigesters benützten Eisessig[13]) und Aceton[14]) den Vorzug, daß der Prozeß bedeutend rascher vor sich geht. Die Vermutung lag nahe, daß auch hier die Acetylgruppe abgespalten wurde. In der Tat stimmte die mehrfach ausgeführte Analyse auf einen Körper von der Bruttoformel $C_{11}H_{12}O_2N_2Cl_2$ und auf die Strukturformel

$$\left[C_6H_3.CH_3Cl.NH—N \right] = \begin{matrix} C—Cl \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$$

wobei jedoch die Stellung des im Kern befindlichen Chloratoms erst ermittelt werden mußte. Zu diesem Zweck reduzierte man das „Chlorid" in alkoholischer Lösung mit Salzsäure und überschüssigem Zinkstaub, wobei die Spaltung zwischen den beiden Stickstoffatomen erfolgte:

$$\left[C_6H_3.CH_3-Cl.NH—N \right] = \begin{matrix} C—Cl \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + H_2$$

$$= C_6H_3—CH_3.Cl.NH_2 + HN = \begin{matrix} C—Cl \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$$

Das Amin wurde ausgeäthert und, um ein reines Analysenmaterial zu erhalten, acetyliert.

---

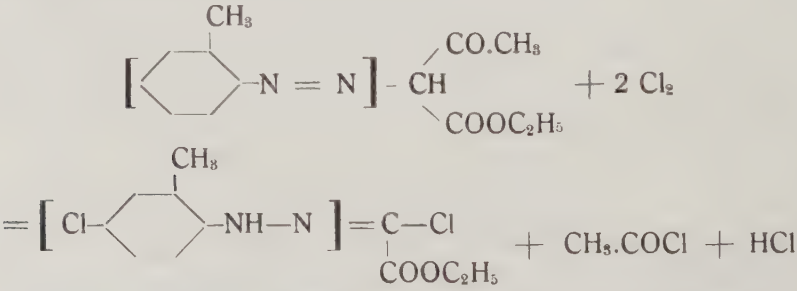
[12]) V. v. Richter u. H. Münzer, Ber. 17, 1929 (1884).
[13]) Bülow u. Neber, Ber. 45, 3737 (1912).
[14]) Bülow u. Neber, Ber. 46, 2040 (1913).

Die Analyse stimmte einwandfrei auf ein Monochlor o-acettoluid von der Formel

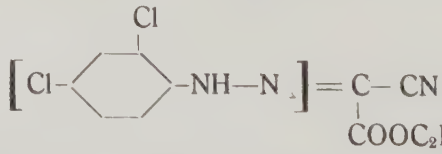
$$C_6H_3.CH_3.Cl.NH.OC.CH_3$$

und dem Schmelzpunkt bei 140°. Das in der Literatur aufgeführte 4-Chlor 2-methylacetanilid[15]) hat als einziges der Monochlor o-acettoluide den Schmelzpunkt 140°. Die Wahrscheinlichkeit, daß das Chloratom des Benzolkerns sich in die Parastellung zur Hydrazingruppe begeben hatte, war also sehr groß.

Die Chlorierung des o-Toluidinazoacetessigesters ging somit folgendermaßen vor sich:



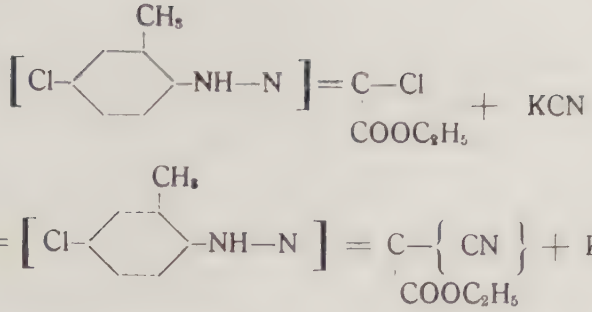
Das erhaltene „Chlorid" ist demnach ein α-Chlorα-[4-Chlor 2-methylphenylhydrazon] glyoxylsäureester. Bülow und Neber[16]) gelangten bei ihren Arbeiten über die Einwirkung von Cyankalium auf Oxalmonoester [2-4 dichlorphenylhydrazon]-säure-Chlorid zum α-Cyanα-[2-4 dichlorphenylhydrazon]glyoxylsäureester



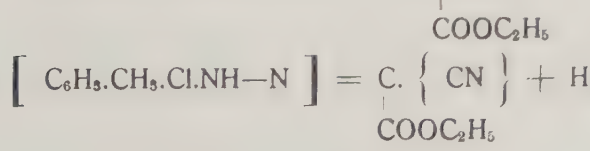
Auf dieselbe Weise erhielt ich aus dem α-Chlor-α-[4-Chlor 2-methylphenylhydrazon]glyoxylsäureester durch Behandeln mit Cyankalium den entsprechenden „Cyanester".

[15]) Lellmann u. Klotz, Ann. 231, 317 (1885).

[16]) Bülow u. Neber, Ber. 49, 2179 (1916).



Durch Kuppelung von diazotiertem 4-Chlor 2-methylanilin mit Cyanessigsäureaethylester mußte ich zu demselben Körper gelangen, vorausgesetzt, daß die für den α-Chlorα-[4-Chlor 2-methylphenylhydrazon]glyoxylsäureester angenommene Konstitutionsformel die richtige war. Das 4-Chlor 2-methyl-acetanilid wurde nach der Methode von Reverdin und Crepieux[17]) durch Einwirkung von Natriumchlorat und Salzsäure auf o-Acettoluid dargestellt, mit conc. Salzsäure verseift, nach Bülow und Neber[18]) diazotiert und mit Cyanessigester gekuppelt. Ich erhielt zuerst eine fast weiße niedriger schmelzende Kombination, die nach längerem Kochen in Eisessig gelöst in die höher schmelzende isomere Form, die in prächtig goldgelben Nadeln kristallisiert, überging.



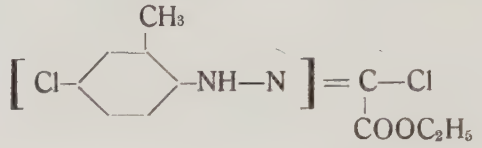
Letztere Form hatte denselben Schmelzpunkt wie das aus dem α-Chlorα-[4-Chlor-2-methylphenylhydrazon]glyoxylsäureester dargestellte Cyanid; auch die Mischprobe der beiden Körper schmolz bei dieser Temperatur. Durch eine

---

[17]) Reverdin u. Crepieux, Ber. 33, 2499 (1900).

[18]) Bülow u. Neber, Ber. 49, 2187 (1916).

zum Schluß noch ausgeführte Elementaranalyse wurde der endgültige Beweis erbracht, daß die beiden Cyanide identlich sind und damit war die Zusammensetzung des α-Chlorα-[4-Chlor 2-methylphenylhydrazon]glyoxylsäureesters

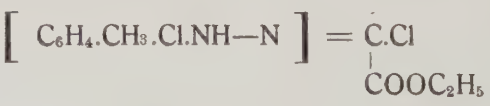


einwandfrei festgestellt.

Chlorierung des p-Toluidinazoacetessigesters.

Der p-Toluidinazoacetessigester wurde auf dieselbe Weise chloriert wie der o-Toluidinazoacetessigester. Ich erhielt einen Körper, der in Form von weißen Nadeln kristallisierte und bei 100° schmolz.

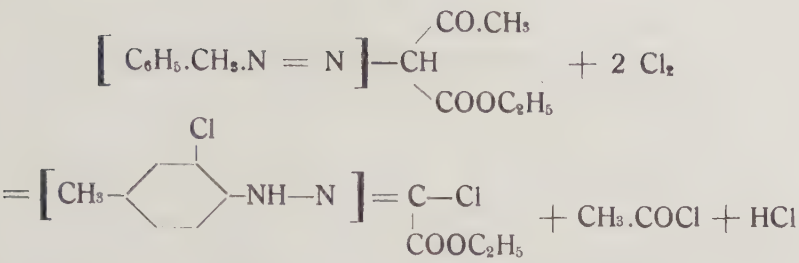
Die Analyse stimmte wiederum auf eine Verbindung von folgender Zusammensetzung:



Die Stellung des Chloratoms im Kern wurde ebenso ermittelt wie beim α-Chlorα-[4-Chlor 2-methylphenylhydrazon]glyoxylsäureester.

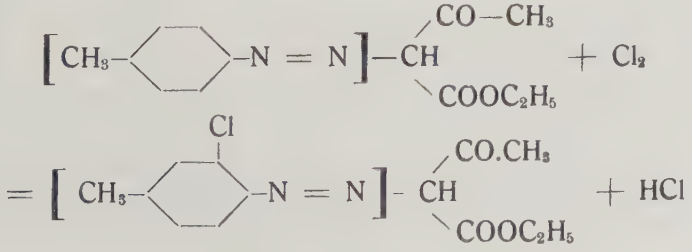
Durch Einwirkung von Cyankalium auf das oben erwähnte „Chlorid" gelangte ich zu einem in goldgelben Nadeln kristallisierenden „Cyanid". Ferner erhielt ich durch Aufspaltung des Chlorids mit Zinkstaub und Salzsäure und nachträgliches Acetylieren des ausgeätherten Amins einen Körper, der bei 114° schmolz und vollkommen identisch war mit dem von Reverdin und Crepieux[19]) dargestellten 2-Chlor 4-methylacetanilid. Der Vorgang bei der Chlorierung des p-Toluidinazoacetessigesters ist also folgender:

[19]) Reverdin u. Crepieux, Ber. 33, 2500 (1900).

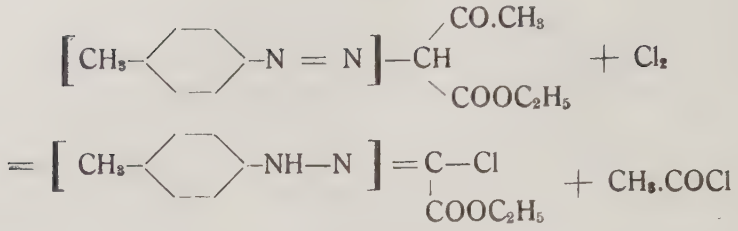


Das eine Chloratom ist in die Orthostellung zur Hydrazingruppe gegangen; es ist ein α-Chlorα-[2-Chlor-4-methylphenylhydrazon]glyoxylsäureester entstanden. Der endgültige Beweis für die Zusammensetzung dieses Körpers wurde wiederum dadurch erbracht, daß man vom 2-Chlor-4-methylacetanilid, das am besten nach der Vorschrift von Reverdin und Crepieux[20]) dargestellt wird, ausging, dieses mit Salzsäure verseifte, das Chlorhydrat diazotierte, an Cyanessigester kuppelte und so zu einem Cyanid gelangte, das mit dem aus α-Chlorα-[2-Chlor-4-methylphenylhydrazon] glyoxylsäureester und Kaliumcyanid hergestellten, identisch war.

Die Chlorierung des p-Toluidinazoacetessigesters mußte offenbar in 2 Phasen vor sich gehen. Es war nun interessant zu erfahren, ob das erste Chloratom zuerst in den Kern des Esters ging, ohne irgend welche Abspaltung zu verursachen oder ob die Chlorierung des Kerns erst in zweiter Linie erfolgte und zuerst die Acetylgruppe abgespalten wurde. Man hatte also die Wahl zwischen den Umsetzungen nach folgenden Gleichungen:

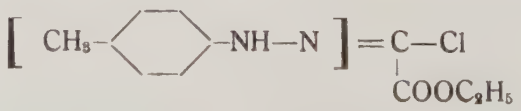


[20]) Reverdin u. Crepieux, Ber. 33, 2500 (1900).



Im Sinne der ersten Gleichung vollzieht sich z. B. die Chlorierung des β-Naphtylaminazoacetessigesters. Das von C. Bülow dargestellte Chlorierungsprodukt ist, wie ich durch Analyse einwandfrei feststellte, ein Monochlor β-Naphtylaminazoacetessigester.

Chlorierte ich nun den p-Toluidinazoacetessigester in Tetrachlorkohlenstoff gelöst unter ganz bestimmten Bedingungen, insbesondere durch rechtzeitigen Abbruch des Versuchs, so erhielt ich einen in langen, feinen, filsigen, weißen Nadeln kristallisierenden Körper vom Schmelzpunkt 101 bis 101½°. Die Analyse stimmte auf den α-Chlorα-[4-methylphenylhydrazon]glyoxylsäureester von der Formel:

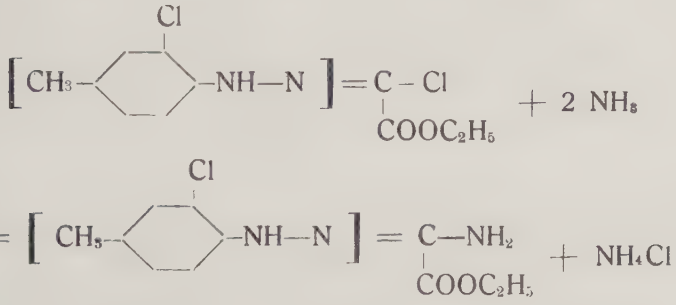


Der Körper wird bereits einigemal in der Literatur aufgeführt, u. a. von Bowack und Lapworth,[21]) die ihn ebenfalls durch Chlorierung des p-Toluidinazoacetessigesters erhielten, jedoch in Form von blassgelben Nadeln, die bei 99 bis 100° schmelzen und wohl nicht ganz rein waren. Auffallend ist, daß Bowack und Lapworth nicht zu dem bei 100° schmelzenden und von mir dargestellten α-Chlorα-[2-Chlor-4-methylphenylhydrazon]glyoxylsäureester gelangten; sie schreiben selbst darüber: Inno instance it was found, that any compound (auch nicht die Bromverbindung) containing halogen in the benzene nucleus was produced.

[21]) Bowack u. Lapworth, Soc. 87, 1863 (1905) u. C. 1906 (1) 549.

G. Favrel[22]) hat die Verbindung dadurch erhalten, daß er p-Toluidinchlorhydrat diazotierte und mit Monochloracetessigester versetzte. Er erhielt gelbe Nädelchen, die bei 103 bis 104° schmolzen.

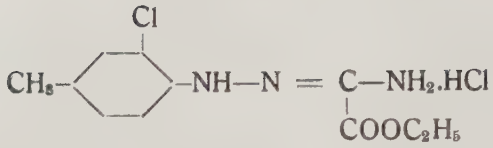
Wie beim α-Chlorα-[2-4 Dichlorphenylhydrazon]glyoxylsäureester, so ist auch beim α-Chlorα-[2-Chlor 4-methylphenylhydrazon]glyoxylsäureester das im aliphatischen Teil befindliche Chloratom äußerst reaktionsfähig und läßt sich durch die verschiedensten einwertigen Reste ersetzen. Ich begnügte mich vorerst damit, die Amidogruppe einzuführen und hielt mich vornehmlich an die Vorschrift von Bülow und Neber,[23]) welche bereits den α-Amidoα-[2-4 Dichlorphenylhydrazon]glyoxylsäureester dargestellt haben und gelangte durch ungefähr 12stündiges Stehenlassen einer alkoholischen mit Ammoniak gesättigten Lösung von α-Chlorα-[2-Chlor-4-methylphenylhydrazon]glyoxylsäureester zum α-Amidoα-[2-Chlor 4-methylphenylhydrazon]glyoxylsäureester



Die Verbindung schmilzt bei 86° und kristallisiert in weißen Blättchen. Durch Ersatz des Chlors durch die Amidogruppe hat sich die Löslichkeit in Alkohol und Eisessig vermehrt und der Körper basische Eigenschaften angenommen. So konnte durch Einwirkung von Salzsäure unter bestimmten Bedingungen ein Salz von folgender Zusammensetzung gewonnen werden:

---

[22]) G. Favrel, C, 1902 (II) 187.
[23]) Bülow u. Neber, Ber. 45, 3738 (1912).

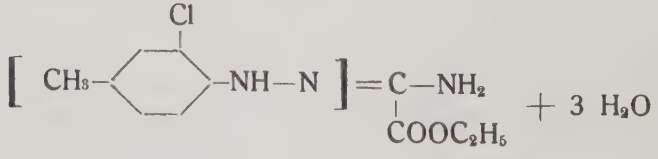


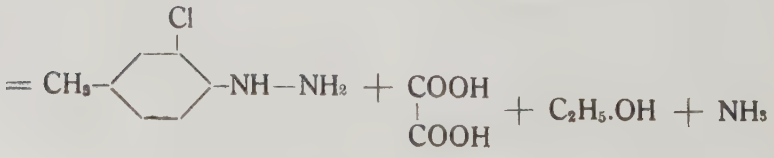
Aus der ohne Erwärmung hergestellten wässerigen Lösung dieses Salzes scheiden sich nach einiger Zeit fast weiße Blättchen ab, die sich nach ca. 24 Stunden in reichlicher Menge vorfinden. Die Annahme, es liege infolge hydrolytischer Spaltung der unveränderte, bei 86° schmelzende „Ester" vor, erwies sich als irrtümlich. Der Körper schmolz vielmehr unter Zersetzung bei 137° zu einem roten Öl und war identisch mit der später durch Verseifung mit Kalilauge erhaltenen α-Amidoα-[2-Chlor 4-methylphenylhydrazon]glyoxylsäure. Die vorliegende Erscheinung stellt einen Fall von merkwürdig leichtverlaufender Verseifung dar.

Während das „Chlorid" aus seiner Lösung in konzentrierter Schwefelsäure durch viel Wasser unzersetzt wieder erhalten werden kann, bleibt beim „Amid" das entstandene schwefelsaure Salz wegen seiner Wasserlöslichkeit gelöst. Das „Amid" hat die merkwürdige Eigenschaft auf die Zunge gebracht, anaesthesierend zu wirken.

Aufspaltung des α-Amidoα-[2-Chlor 4-methylphenyl-hydrazon]-glyoxylsäureesters mit Salzsäure.

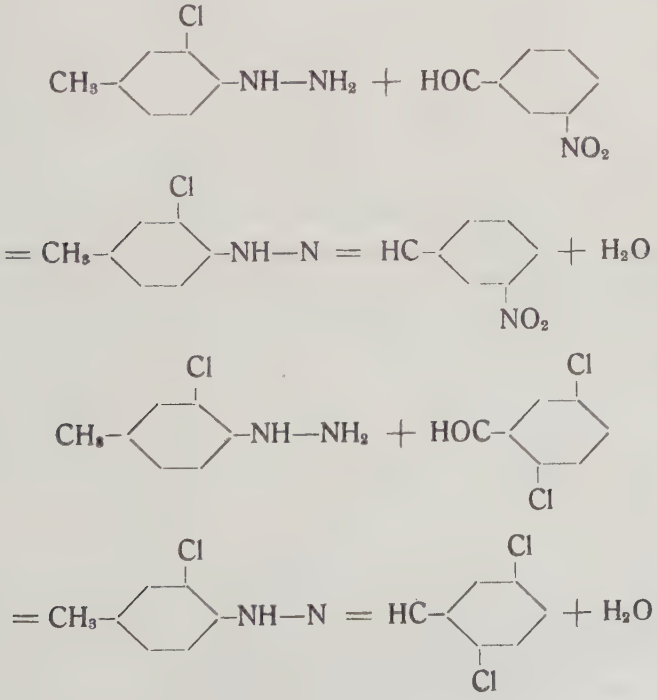
Durch 4stündiges Kochen des „Amids" mit 38prozentiger Salzsäure am Rückflußkühler ging folgende Spaltung vor sich:





Das nach dem Erkalten ausgeschiedene salzsaure 2-Chlor 4-methylphenylhydrazin wurde in Wasser gelöst, die Base durch Soda in Freiheit gesetzt, ausgeäthert und nach Entfernung des Aethers kristallinisch erhalten. Wegen der leichten Zersetzlichkeit des Hydrazins versuchte man, es an Benzaldehyd zu kuppeln. Da ein schwer löslicher, gut kristallisierender Körper nicht zu fassen war, wurde der Versuch mit m-Nitrobenzaldehyd und 2-5 Dichlorbenzaldehyd unternommen, wobei man zwei leicht zu isolierende Hydrazone erhielt.

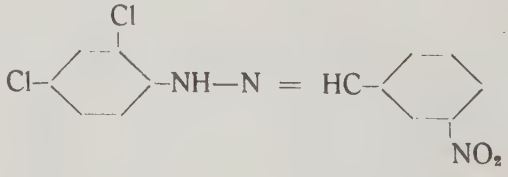
Sowohl das m-Nitrobenzaldehyd 2-Chlor 4-methylphenylhydrazon als auch das 2-5 Dichlorbenzaldehyd 2-Chlor-4-methylphenylhydrazon wurden hergestellt, indem man einer alkoholischen Lösung des Hydrazins ein wenig mehr als die theoretische Menge des Aldehyds hinzufügte und am Rückflußkühler kochte. Der Vorgang vollzog sich nach folgenden Gleichungen:



Bei der Spaltung des „Amids“ konnte auch die entstandene Oxalsäure isoliert werden, indem ich das Filtrat vom salzsauren 2-Chlor 4-methylphenylhydrazin mit Soda schwach alkalisch machte, Verunreinigungen ausätherte, auf ein kleines Volumen eindampfte, mit Salzsäure ansäuerte und die Oxalsäure endlich auszog.

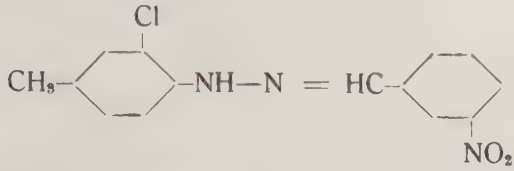
Zu den beiden Hydrazonen gelangte man ferner durch synthetische Darstellung des 2-Chlor 4-methylphenylhydrazins und Kuppelung an die betreffenden Aldehyde.

Ich ging wiederum vom 2-Chlor 4-methylacetanilid aus, das ich nach der Methode von Reverdin und Crepieux[24]) erhalten hatte, verseifte dieses mit Salzsäure, diazotierte und reduzierte es nach Nölting und Koppe[25]) mit Zinnchlorür und Salzsäure zum 2-Chlor 4-methylphenylhydrazin. Wegen seiner geringen Haltbarkeit wurde es sofort, wie bereits angegeben, in das m-Nitrobenzaldehyd 2-Chlor 4-methylphenylhydrazon bezw. in das 2-5 Dichlorbenzaldehyd 2-Chlor 4-methylphenylhydrazon übergeführt. Die auf diese Weise gewonnenen Hydrazone stimmten mit den durch Spaltung erhaltenen in ihren Eigenschaften vollkommen überein; die Aufspaltung des α-Amidoα-[2-Chlor 4-methylphenylhydrazon]glyoxylsäureesters mit Salzsäure kann also nur nach der schon angegebenen Gleichung erfolgt sein. Weder das 2-Chlor 4-methylphenylhydrazin noch dessen Hydrazone fanden bis jetzt irgend welche Erwähnung in der Literatur, dagegen wurde von Dr. Huß[26]) erst in neuerer Zeit das m-Nitrobenzaldehyd 2-4 Dichlorphenylhydrazon dargestellt,



[24]) Reverdin u. Crepieux, Ber. 33, 2500 (1900).
[25]) Nölting u. Koppe, Ber. 38, 3510 (1905).
[26]) Huss, Inaug. Diss.-Tübingen, S. 121 (1917).

das verglichen mit dem von mir erhaltenen m-Nitrobenzaldehyd 2-Chlor 4-methylphenylhydrazon

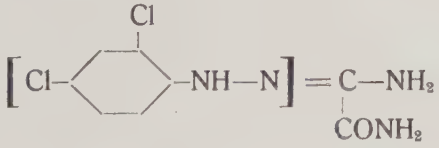


statt der in Parastellung zur Hydrazingruppe befindlichen Methylgruppe ein Chloratom besitzt.

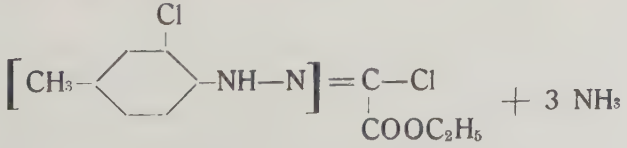
Der von Dr. Huß erhaltene Körper schmilzt um 34° höher wie mein Präparat, in ihren sonstigen Eigenschaften gleichen sich jedoch die beiden Körper außerordentlich.

Ueberführung des α-Chlorα-[2-Chlor 4-methylphenylhydrazon]-glyoxylsäureesters in das entsprechende „Amidosäureamid".

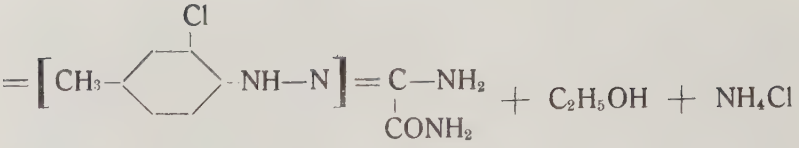
Bülow und Neber[27]) haben durch längere Einwirkung von Ammoniak auf α-Chlorα-[2-4 Dichlorphenylhydrazon] glyoxylsäureester das α-Amidoα-[2-4 Dichlorphenylhydrazon] glyoxylsäureamid erhalten.



Dasselbe Verfahren benützte auch ich, indem ich meinen α-Chlorα-[2-Chlor 4-methylphenylhydrazon]glyoxylsäureester mit konzentriertem absolut alkoholischem Ammoniak versetzt gut verschlossen ca. 50 Stunden im Eisschrank stehen ließ. Die Einwirkung des Ammoniaks ging nach folgender Gleichung vor sich:

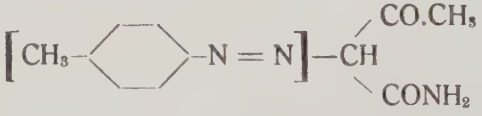


[27]) Bülow u. Neber, Ber. 45, 3739 (1912).

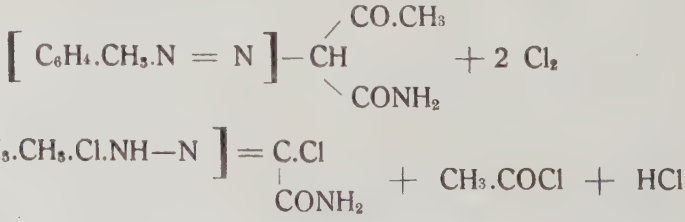


Es hatte sich das α-Amidoα-[2-Chlor 4-methylphenylhydrazon]glyoxylsäureamid gebildet, das in grauweißen Nadeln kristallisiert und bei 170 bis 171° schmilzt. Hin und wieder erhielt ich bei der Umsetzung geringe Mengen eines Körpers in Form von Borsäure ähnlichen Blättchen, die bei ca. 220° schmolzen. Wegen der schlechten Ausbeute habe ich mich mit dem Körper nicht näher befaßt.

Zu dem α-Amidoα-[2-Chlor 4-methylphenylhydrazon] glyoxylsäureamid gelangte ich noch, indem ich vom p-Toluidinazoacetessigsäureamid

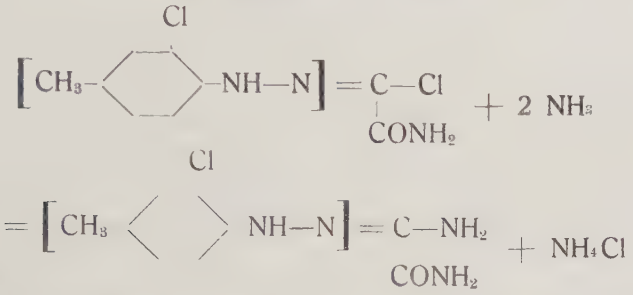


ausging, und dieses in alkoholischer heißer Lösung chlorierte, wobei wie beim p-Toluidinazoacetessigester die Acetylgruppe abgespalten wurde und ein Chloratom in den Kern ging. Die Spaltung vollzog sich nach folgender Gleichung:



Das in den Kern eingetretene Chloratom befindet sich in Orthostellung zum Hydrazinrest; es ist das α-Chloroα-[2-Chlor 4-methylphenylhydrazon]glyoxylsäureamid entstanden. Die Chlorierung des p-Toluidinazoacetessigsäureamids ist experimentell viel leichter auszuführen, wie bei dem entsprechenden Ester; man erhält von vornherein ein bedeutend reineres Präparat.

Uebergießt man dieses „Chlorsäureamid" mit alkoholischem Ammoniak und läßt das Gemisch ca. 14 Stunden stehen, so wird das reaktionsfähige Chloratom des aliphatischen Teils durch eine Amidogruppe ersetzt:



Ich erhielt auf diese Weise wiederum das α-Amidoα-[2-Chlor 4-methylphenylhydrazon]glyoxylsäureamid, das mit dem bereits erwähnten vollkommen identisch war.

Die Darstellung des o-Toluidinazoacetessigsäureamids gelang ebenfalls, dabei wurde jedoch die interessante Beobachtung gemacht, daß die Gegenwart von viel Wasser absolut notwendig ist, das „Säureamid" also durch Einleiten von Ammoniak in eine Lösung des Esters in 96% Alkohol nicht erhalten werden kann. Bei einer bestimmten Darstellungsweise bilden sich nebenher kleine Mengen des Ammoniumsalzes der o-Toluidinazoacetessigsäure. Löst man dieses Salz in heißem Eisessig, so kristallisiert beim Erkalten die freie Säure in derben gelben Nadeln aus.

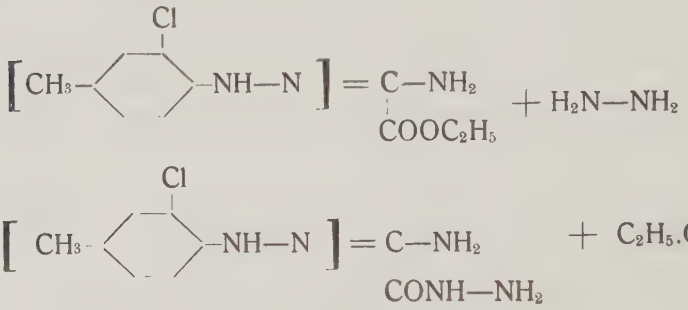
Sämtliche Versuche, eine dem α-Chlorα-[2-Chlor-4-methylphenylhydrazon]glyoxylsäureamid entsprechende Orthoverbindung zu erhalten, scheiterten daran, daß das Molekül durch die Einwirkung von Chlor weitgehend unter Bildung von Diazoniumsalz gespalten wird.

Ueberführung des α-Amidoα-[2-Chlor 4-methylphenyldrazon]-glyoxylsäureesters in das entsprechende Säurehydrazid.

Das von Bülow und Neber[28]) zur Herstellung ihres α-Amidoα-[2-4 Dichlorphenylhydrazon]glyoxylsäurehydrazids

[28]) Bülow u. Neber, Ber. 46, 2035 (1913).

angegebene Verfahren wurde auch von mir, allerdings etwas abgeändert, benützt, indem ich den „Amidoester" in Alkohol gelöst mit Hydrazinhydrat kochte und den Alkohol bis zu einem bestimmten Volumen abdestillierte, wobei sich das schwer lösliche Hydrazid abschied.



Durch den Eintritt der Hydrazingruppe nimmt die Löslichkeit in Aether, Tetrachlorkohlenstoff erheblich ab. Infolge Salzbildung löst sich der Körper außerordentlich leicht in Eisessig. Der Schmelzpunkt ist von 86° auf 199 bis 200° gestiegen.

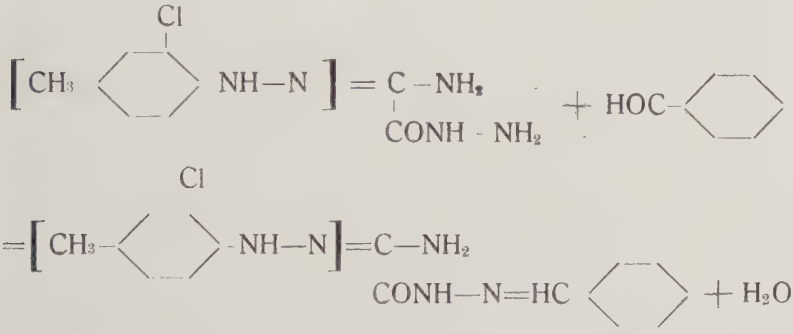
Kondensation des α-Amidoα-[2-Chlor 4-methylphenylhydrazon]-glyoxylsäurehydrazids mit Aldehyden und Ketonen.

Zum Nachweis der Hydrazingruppe im α-Amidoα-[2-4 Dichlorphenylhydrazon]glyoxylsäurehydrazid stellten Bülow und Neber[29]) das α-Aminoα-[2-4 Dichlorphenylhydrazon]glyoxylsäure-benzaldehydrazidrazon her. Die Kondensation ging leicht von statten; weitere Aldehyde haben die beiden Forscher jedoch nicht benützt, Ketone überhaupt nicht. Dagegen führt Huß[30]) in seiner Dissertation verschiedene „Hydrazidrazone" an, die er durch Einwirkung von Aldehyden auf α-[o-Toluidinα-(2-4 Dichlorphenylhydrazon)]-glyoxylsäurehydrazid erhielt. Nur in einem Falle benützte er ein Keton, und zwar Aceton. Die Kondensation

[29]) Bülow u. Neber, Ber. 46, 2035 (1913).
[30]) R. Huss, Inaug.-Diss. Tübingen (1917) S. 45.

mit diesem ging sehr leicht, schon nach 2 Minuten, von statten, ebenso verursachte die Darstellung der übrigen Kondensationsprodukte gar keine Schwierigkeiten.

Bei meinen Versuchen benützte ich ebenfalls in erster Linie Aldehyde, nämlich Benzaldehyd, p- und m-Oxylbenzaldehyd, Vanillin und 2-5 Dichlorbenzaldehyd. Der Vorgang läßt sich bei Anwendung von Benzaldehyd durch folgende Gleichung wiedergeben:

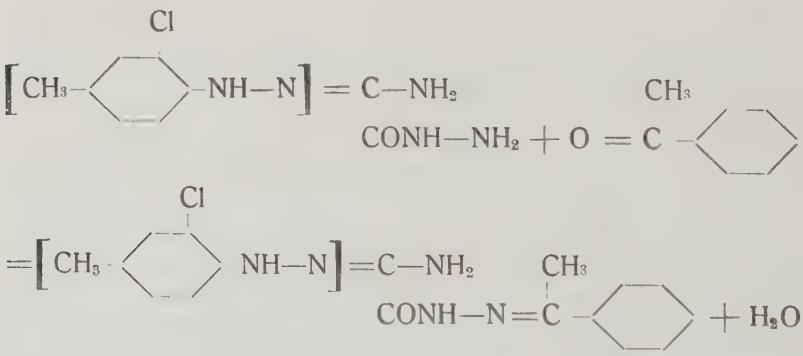


Der entstandene Körper ist ein α-Amidoα-[2-Chlor-4-methylphenylhydrazon]glyoxylsäure (benzaldehyd-hydrazidrazon). Die „Hydrazidrazone" erhielt ich dadurch, daß ich das Säurehydrazid in kochendem Alkohol löste, den Aldehyd in Substanz zufügte und nach ½- bis 1stündigem Kochen am Rückflußkühler die Kuppelung zu Ende führte. Mit Ausnahme des 2-5 Dichlorbenzaldehyd-hydrazidrazons, das fast augenblick als schwerer gelber Niederschlag ausfällt, können die übrigen Kondensationsprodukte zum Teil nur durch Wasserzusatz erhalten werden. Die Körper sind in Aether, Tetrachlorkohlenstoff, Ligroin, meist auch in Chloroform und Benzol schwer, in Aceton leicht löslich. 2-5 Dichlorbenzaldehyd-hydrazidrazon macht hier wiederum eine Ausnahme; es ist selbst in Aceton und Alkohol sehr schwer löslich. In der Kälte lösen sich die Verbindungen in konzentrierter Schwefelsäure, teils sofort, teils langsamer mit gelber Farbe; Wasserzusatz läßt die entstandenen schwefelsauren Salze in Lösung. Sie haben alle einen höheren

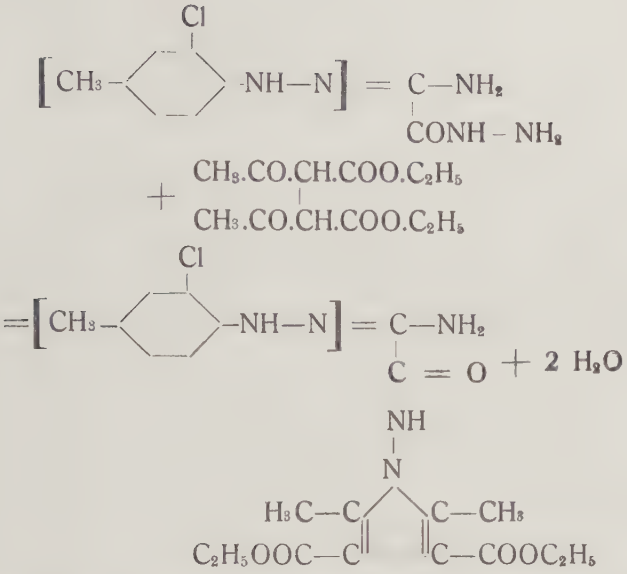
Schmelzpunkt, wie das als Ausgangsmaterial verwendete Hydrazid F. P. 199°.

Benzaldehyd-hydrazidrazon	schmilzt	bei		203°
Vanillin-	„	„	„	215°
m-Oxybenzaldehyd	„	„	„	234°
p-Oxybenzaldehyd-	„	„	„	245°
2-5 Dichlorbenzaldehyd	„	„	„	262°

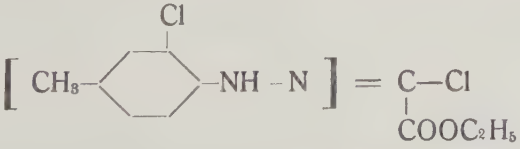
Außer mit diesen Aldehyden versuchte ich auch die Kondensation mit Ketonen, wie Benzophenon, Benzil, Phenanthrenchinon durch 1- bis 2stündiges Kochen am Rückflußkühler leider mit negativem Erfolg. Bei einem späteren Kuppelungsversuch mit Acetophenon waren nach 2stündigem Kochen und Erkalten der Lösung gelbe Nädelchen bemerkbar, die ohne Zweifel eine neue Verbindung darstellten. Durch weiteres 10- bis 12stündiges Kochen konnte tatsächlich der Körper in genügender Ausbeute gewonnen werden. Die Analyse ergab das Vorliegen eines α-Amidoα-[2-Chlor 4-methylphenylhydrazon]glyoxylsäure-(Acetophenonhydrazidrazons) vom Schmelzpunkt 229°, das sich nach folgender Gleichung gebildet hatte:



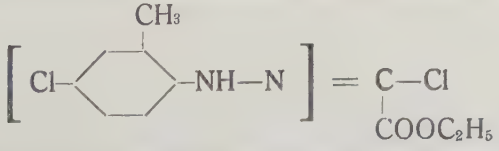
Auch dieser Körper schmilzt höher wie das Ausgangsmaterial. Zum Schluß kochte ich das „Hydrazid" noch mit Diacetbernsteinsäureester und gelangte zu einem prächtig kristallisierenden Pyrrol, dem [α-Amidoα-(2-Chlor 4-methylphenylhydrazon)]glyoxylsäure [N 2-5 dimethylpyrrol 3-4 dicarbonsäureester]amid nach folgender Gleichung:



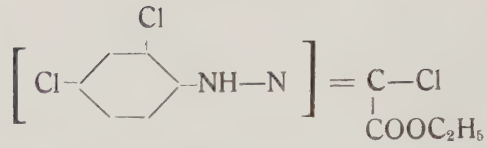
Vergleicht man nun die von mir dargestellten Körper mit den bereits in der Literatur aufgeführten aus Anilinazoacetessigester hergestellten analogen Verbindungen, also in erster Linie mit dem α-Chlorα-[2-4 Dichlorphenylhydrazon]glyoxylsäureester und dessen Abkömmlingen, so ist zu bemerken, daß sie sich strukturell dadurch unterscheiden, daß in dem einen Falle 2 Chloratome, im andern Falle 1 Chloratom und eine Methylgruppe sich im Kern befinden; die Stellung der Substituenten zur Hydrazingruppe ist in beiden Fällen dieselbe:



α-Chlorα-[2-Chlor 4-methylphenylhydrazon]glyoxylsäureester



α-Chlorα-[4-Chlor 2-methylphenylhydrazon]glyoxylsäureester



α-Chlorα-[2-4 Dichlorphenylhydrazon]glyoxylsäureester.

Die Substanzen ähneln sich in bezug auf ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften in hohem Grade, auch ihre Schmelzpunkte liegen nahe beieinander:

α-Chlorα-[2-4 dichlorphenylhydrazon]glyoxylsäureester F. P. 98°.

α-Chlorα-[2-Chlor 4-methylphenylhydrazon]glyoxylsäureester F. P. 100°.

α-Chlorα-[4-Chlor 2-methylphenylhydrazon]glyoxylsäureester F. P. 110°.

Auch die übrigen analogen Verbindungen zeigen nur geringe Unterschiede; die Schmelzpunkte der Tolylverbindungen sind hier ausnahmslos niedriger:

α-Cyanα-[2-4 Dichlorphenylhydrazon]glyoxylsäureester F. P. 177°.

α-Cyanα-[2-Chlor 4-methylphenylhydrazon]glyoxylsäureester F. P. 160°.

α-Cyanα[4-Chlor 2-methylphenylhydrazon]glyoxylsäureester F. P. 163,5°.

α-Amidoα-[2-4 Dichlorphenylhydrazon]glyoxylsäureester F. P. 99°.

α-Amidoα-[2-Chlor 4-methylphenylhydrazon]glyoxylsäureester F. P. 86°.

α-Amidoα-[2-4 Dichlorphenylhydrazon]glyoxylsäureamid F. P. 176°.

α-Amidoα-[2-Chlor 4-methylphenylhydrazon]glyoxylsäureamid F. P. 170-171°.

α-Chlorα-[2-4 Dichlorphenylhydrazon]glyoxylsäureamid F. P. 225°.

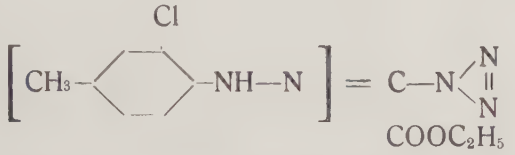
α-Chlorα-[2-Chlor 4-methylphenylhydrazon]glyoxylsäureamid F. P. 217-218°.

α-Amidoα-[2-4 Dichlorphenylhydrazon]glyoxylsäurehydrazid F. P. 230°.

α-Amidoα-[2-Chlor 4-methylphenylhydrazon]glyoxylsäurehydrazid F. P. 199°.

Man sieht hieraus, daß Veränderungen im Benzolkern den Charakter dieser Verbindungen nur wenig beeinflussen.

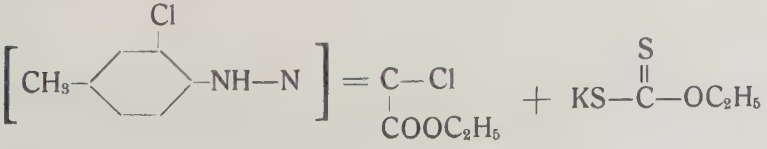
Die große Reaktionsfähigkeit des im aliphatischen Teil des α-Chlorα-[2-Chlor 4-methylphenylhydrazon]glyoxylsäureesters befindlichen Chloratoms ließ sich zur Darstellung weiterer neuer Körperklassen verwenden, so konnte ich durch Einwirkung von Natriumazid auf das erwähnte „Chlorid" zu dem α-Azidoα-[2-Chlor 4-methylphenylhydrazon]glyoxylsäureester

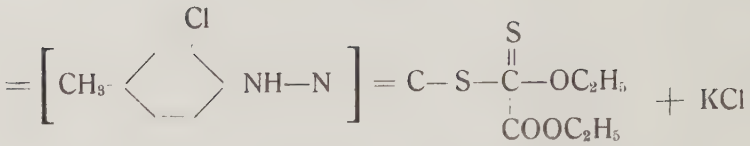


einer prächtig kristallisierenden, jedoch leicht zersetzlichen Verbindung gelangen. Besonders interessant gestaltete sich die

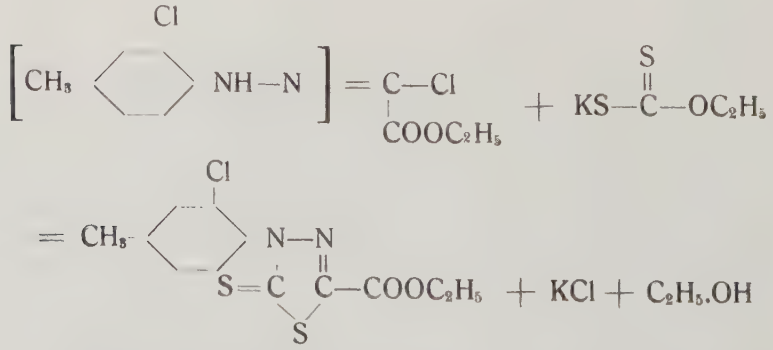
Einwirkung von Kaliumxanthogenat auf α-Chlorα-[2-Chlor 4-methylpenylhydrazon] glyoxylsäureester.

Die Vermutung lag nahe, daß sich unter Abscheidung von Chlorkalium ein α-Xanthogenoα-[2-Chlor 4-methylphenylhydrazon]glyoxylsäureester bilden würde, und zwar nach folgender Gleichung:



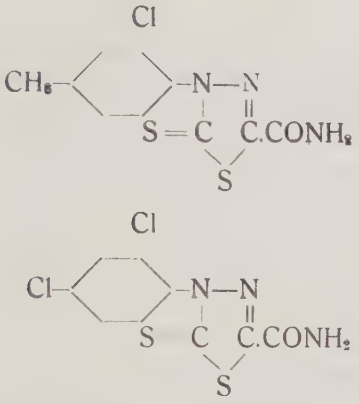


Ich gab die Komponenten in alkoholischer Lösung zusammen und erhitzte recht vorsichtig. Gegen 60° zeigte das Auftreten von Reaktionswärme den Eintritt der Umsetzung an. Dann ließ ich 20 Minuten das Ganze bei ungefähr dieser Temperatur stehen und konnte nach dem Erkalten durch recht vorsichtigen Zusatz von Wasser einen gelben kristallinischen Körper vom Schmelzpunkt 92° erhalten. Die Analysenergebnisse stimmten jedoch nicht auf den oben genannten Körper, sondern auf die Bruttoformel $C_{12}H_{12}O_2N_2S_2Cl$, die sich durch einen Mindergehalt von C_2H_6O von jenem unterschied. Das konnte so gedeutet werden, daß außer Chlorkalium noch Aethylalkohol abgespalten wurde. Der OC_2H_5 Rest der Xanthogengruppe hatte sich mit dem reaktionsfähigen Wasserstoffatom der Hydrazingruppe zusammengelegt und die beiden frei werdenden Valenzen des Kohlenstoff- und Stickstoffatoms gelangten unter Bildung eines Fünfringes zur Absättigung. Die beifolgende Gleichung veranschaulicht die interessante Umsetzung:



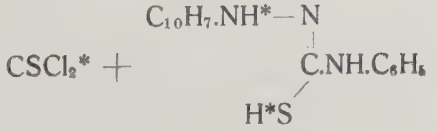
Der entstandene Körper ist ein 4-[2-Chlor 4-methylphenyl] 1- Thio 3-4 biazolonsulfid 2-Carbonsäureester.

Auf analoge Weise erhielt ich durch Einwirkung von Kaliumxanthogenat auf α-Chlorα-[2-Chlor 4-methylphenylhydrazon]glyoxylsäureamid und auf α-Chlorα-[2-4 Dichlorphenylhydrazon]glyoxylsäureamid die entsprechenden „Thiobiazolonsulfide“:

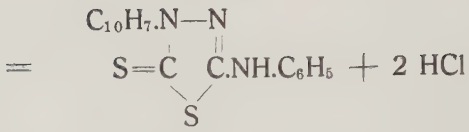


Die Analysen dieser Körper und eine zum Schluß von mir ausgeführte Analyse des von C. Bülow dargestellten 4-[2-4 Dichlorphenyl]1-Thio 3-4 biazolonsulfid-2-Carbonsäureesters bestätigten vollauf, daß die Umsetzung im Sinne der oben genannten Gleichung vor sich gegangen ist.

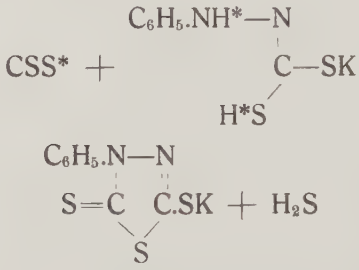
Das 1-Thio 3-4 biazolonsulfid selbst wurde noch nicht dargestellt, dagegen finden sich in der Literatur verschiedene Angaben über die Darstellung von Abkömmlingen des 1-Thio 3-4 biazolonsulfids. So berichtet Ferd. Tiemann[31]) über ein α-Naphtylanilidodithiobiazolon, das er durch Einwirkung von Thiophosgen auf α-Naphtylthiosemicarbazid nach folgender Gleichung erhielt:



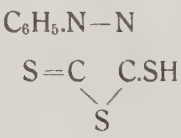
[31]) Ferd. Tiemann, Ber. 24, 4192 (1891).



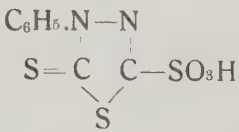
M. Busch[32]) gelangte zum Kaliumsalz des Phenyldithiobiazolinα-thiols durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Phenylsulfocarbazinsaures Kalium:



Beim Behandeln der Lösung des Kaliumsalzes mit Salzsäure fällt das „Sulfhydrat" in glänzenden Nädelchen aus



Diese Verbindung kann durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in die Phenyldithiobiazonsulfonsäure[33])



übergeführt werden. Sollte es gelingen, die SO_3H-gruppe durch den Cyanrest zu ersetzen und diesen in die Carbonsäure überzuführen, so könnten event. die von C. Bülow und mir hergestellten Thiobiazolonsulfide auch nach dieser

[32]) M. Busch, 27, 2510 (1894).
[33]) M. Busch, 27, 2513 (1894).

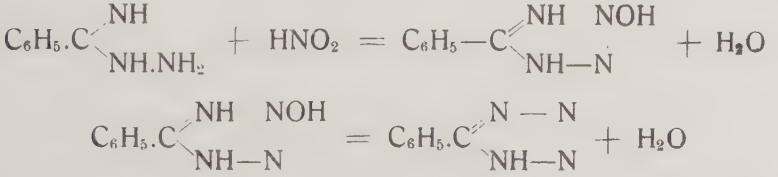
Methode dargestellt und so für ihre Konstitution ein weiterer Beweis erbracht werden.

Obige Darstellungsweise der Thiobiazolonsulfide stellt einen ganz neuen Weg dar zur Bildung dieser Körperklasse und zeigt erneut die große Reaktionsfähigkeit der Oxalmonoester[arylhydrazon]-chloride.

Umwandlungen des α-Amidoα-[2-Chlor 4-methylphenylhydrazon]-glyoxylsäureesters.

I. Ueberführung in einen Abkömmling des Tetrazols.

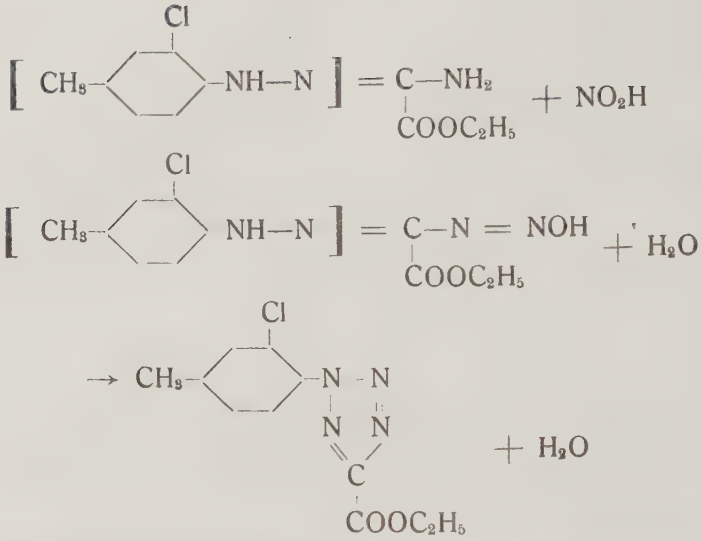
A. Pinner[34]) erhielt im Jahre 1894 durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzenylhydrazidin in glatter Weise 1-Phenyltetrazol. Die Reaktion formulierte er folgendermaßen:



Ich versuchte nun auf ähnliche Weise zu einem Abkömmling des Tetrazols zu gelangen, indem ich auf meinen „Amidoester" bei niedriger Temperatur salpetrige Säure einwirken ließ. Dabei erhält man in guter Ausbeute einen äußerst zersetzlichen Körper, den ich vergebens analysenrein darzustellen versuchte. Ich verarbeitete ihn demnach sofort weiter, indem ich ihn kurze Zeit in alkoholischer Lösung kochte. Ein geringer, aber dennoch deutlicher Farbenumschlag zeigte die Umwandlung des Körpers an. Beim Erkalten kamen feinste Nadeln zum Vorschein. Die Umsetzung ging ohne Zweifel unter zweimaliger Wasserabspaltung und Bildung eines 3-[2-Chlor-4-methylphenyl] 1-2-3-4 Tetrazol 5-Carbonsäureesters nach folgender Gleichung vor sich:

---

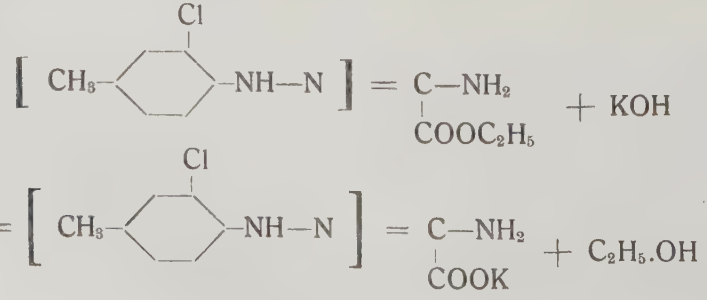
[34]) A. Pinner, Ber. 27, 994 (1894).



Analyse und sonstiges Verhalten ergaben einwandfrei das Vorliegen des genannten Tetrazolabkömmlings.

II. Verseifung des α-Amido α-[2-Chlor 4-methyl-phenylhydrazon] glyoxylsäureesters.

Erhitzt man den Ester vorsichtig auf dem Wasserbade mit 20 % wässriger Kalilauge, so erhält man eine klare braune Lösung, die nur ganz minimal nach Ammoniak riecht. Mit viel Wasser verdünnt nimmt die Lösung eine dunkelgrüne Farbe an, sie enthält das Kaliumsalz der α-Amidoα-[2-Chlor 4-methylphenylhydrazon]glyoxylsäure. Die freie Säure läßt sich durch Zusatz von verdünnter Essigsäure ausfällen:



Sie schmilzt bei 137° unter Zersetzung zu einem roten Öl und ist in Benzol, Ligroin, Aether, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform schwer löslich, in kochendem Alkohol etwas leichter aber unter Zersetzung. Sie löst sich ferner der Amidogruppe wegen leicht in Eisessig. Um ein analysenreines Material zu erhalten, löst man den Körper in sehr viel heißem Wasser, das jedoch nicht zum Kochen kommen darf.

Die Basizität der Säure titrimetrisch zu bestimmen, war nicht möglich.

Abbau der α-Amidoα-[2-Chlor 4-methylphenylhydrazon]-glyoxylsäure.

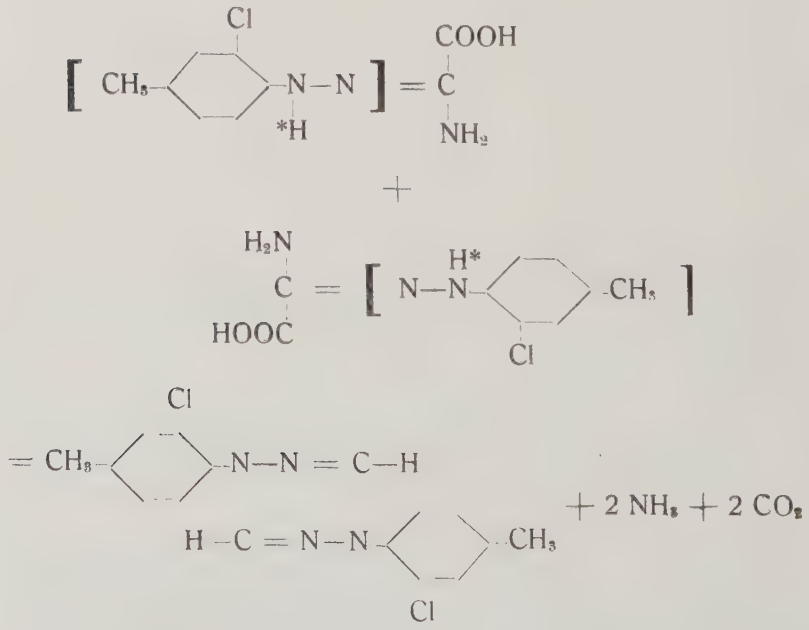
Beim Erhitzen der [(1-Amino 2-methylbenzol) 2-4-dichlorphenylhydrazon]oxalsäure

wenig über ihren Schmelzpunkt ist es R. Huß[35]) gelungen, die Verbindung unter Kohlensäureabspaltung in die [(1-Amino-2-methylbenzol) 2-4 dichlorphenylhydrazon]ameisensäure überzuführen:

Erhitzt man nun die von mir hergestellte Carbonsäure, so bildet sich, wie schon oben angegeben, ein rotes Öl, was mit einer bloßen Kohlensäureabspaltung nicht in Einklang gebracht werden kann. Tatsächlich ging die Zersetzung weiter, indem noch die Bildung von Ammoniak beobachtet

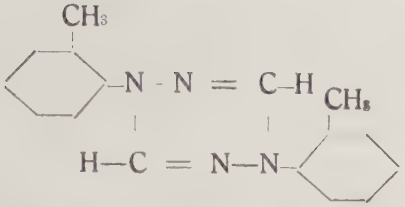
[35]) R. Huss, Innaug.-Diss. Tübingen (1917) S. 44).

wurde. Beide Spaltprodukte konnten in Form von Baryumcarbonat bezw. Ammoniumchlorid isoliert werden. Eine Verbindung, die der von R. Huß dargestellten entspricht, konnte also unmöglich entstanden sein. Auf mühsame Weise und in schlechter Ausbeute ließen sich prächtige dunkelrote Nadeln, die bei 142° schmolzen, isolieren. Eine Molekulargewichtsbestimmung ergab 332; es mußten sich also 2 Moleküle „Carbonsäure" zusammengelegt haben. Ich nahm zuerst den einfachsten Fall an; darnach würden die beiden Amidogruppen mit dem Wasserstoffatom der gegenüberliegenden Hydrazingruppe als Ammoniak ausgetreten sein. Unter gleichzeitiger Abspaltung von 2 Molekülen CO_2 müßte sich ein 1-4 Bis-[2-Chlor 4-methylphenyl] isodihydrotetrazin nach folgender Gleichung gebildet haben:

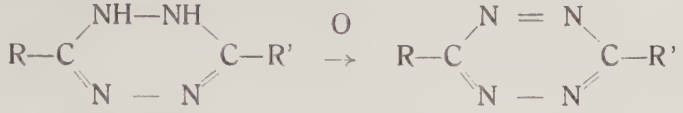


Die Isodihydrotetrazine, von denen übrigens Ruhemann[36]) u. a. das 1-4 Bis-[o-Tolyl]isodihydrotetrazin

[36]) Ruhemann, Soc. 57, 52 (1890).



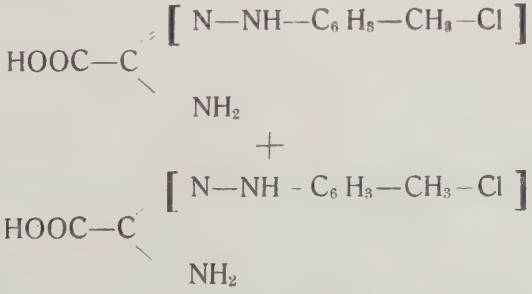
hergestellt hat, sind jedoch farblos bezw. nur schwach gefärbt. Während die normalen Dihydrotetrazine schon durch den Sauerstoff der Luft leicht unter Abspaltung von 2 Wasserstoffatomen in die entsprechenden rot gefärbten Tetrazine[37]) übergehen



ist dies bei den isomeren Isodihydrotetrazinen nicht der Fall. Wohl lassen sich die Dihydrotetrazine teilweise durch konzentrierte Säure in die Isodihydrotetrazine umlagern, eine Umwandlung dieser in jene ist jedoch nicht bekannt.

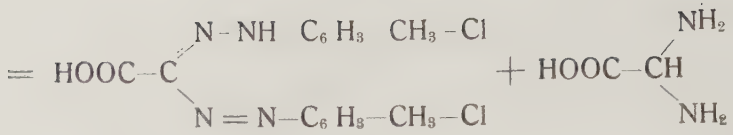
Wenn demnach die obige Annahme nur einen geringen Anspruch auf Wahrscheinlichkeit machen konnte, so wurde sie vollends widerlegt durch die mehrfach ausgeführten Analysen. Farbe und sonstige Eigenschaften, insbesondere das Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure und Kalilauge[38]) deuteten vielmehr auf das Vorliegen einer Formazylverbindung.

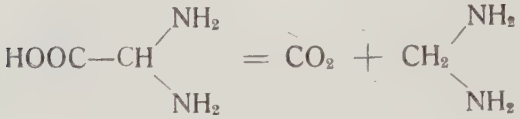
Ihre Entstehung kann vielleicht durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:

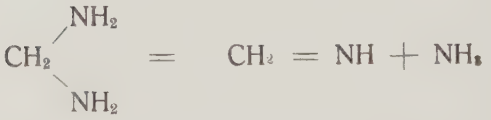


[37]) A. Pinner, Ann. 297, 236 (1897).

[38]) Bamberger u. Wheelwright, Journ. für prakt. Chemie 65, 132 (1902)





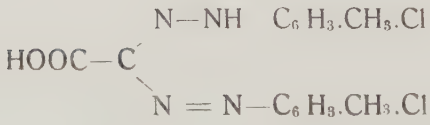


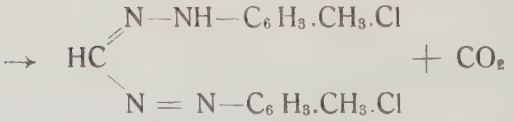
$CH_2 = NH \rightarrow$ Polymerisationsprodukte:

Trimethylentriamin

Pentamethylentetramin

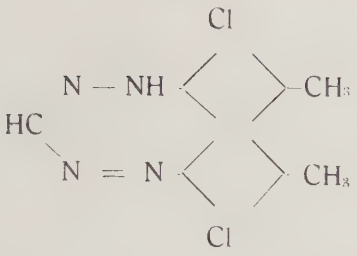
Hexamethylentetramin





Die Hydrazingruppe des einen Moleküls hat also unter Verschiebung der Doppelbindung ihren Platz mit der Amidogruppe des andern Moleküls vertauscht.

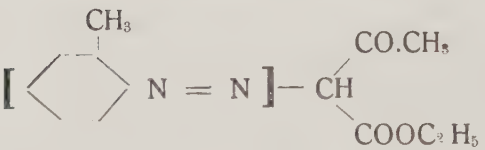
Die Diamidoessigsäure ging dabei offenbar unter Kohlensäure- und Ammoniakabspaltung in die oben angegebenen Polymerisationsprodukte über, während aus der Formazylcarbonsäure unter Verlust von CO_2 der 2-2' Dichlor, 4-4' Dimethylformazylwasserstoff entstanden ist.



Meine Analysenergebnisse ließen keinen Zweifel über das Vorliegen dieser Verbindung.

Experimenteller Teil.

o-Toluidinazoacetessigester.



Während die Darstellung des p-Esters[39]) schon seit längerer Zeit bekannt war, wurde eine Darstellungsweise des o-Esters erstmals von Bülow und Schaub[40]) beschrieben. Wenn ich auch dieses Verfahren im allgemeinen beibehielt, so hat sich mit einigen kleinen Abänderungen folgende Vorschrift besonders im großen recht gut bewährt:

Lösung I: 134 g o-Toluidin werden mit 400 ccm 38-prozentiger Salzsäure einige Minuten auf dem Wasserbade erhitzt und dem ausgeschiedenen Kristallbrei 300 ccm Wasser hinzugefügt. Auf 0° abgekühlt, diazotiert man die Base mit 95 g käuflichem Natriumnitrit in 20%iger wässeriger Lösung genau nach Bülow.[41]) Gleichzeitig wird Lösung II hergestellt, dadurch, daß man 250 g kristallisiertes Natriumacetat in 550 ccm siedenden Wassers löst und die heiß filtrierte Lösung einer Mischung von 3000 ccm Alkohol und 163 g Acetessigester hinzufügt. Unter starkem Rühren läßt

[39]) J. Züblin, Ber. 11, 1420 (1878).
[40]) Bülow u. Schaub, Ber. 41, 2359 (1908).
[41]) Bülow, Technologie der Azofarbstoffe II S. 9 (1898).

man nun Lösung I langsam zu der auf 10° abgekühlten Lösung II fließen. Durch vorsichtigen Zusatz von wenig Wasser und kräftiges Reiben mit einem Glasstabe an den Wänden des Glasgefäßes kann man die kristallinische Abscheidung anregen und durch allmählichen Zusatz von 500 ccm H_2O zu Ende führen. Eine halbe Stunde später wird das Präparat abgesaugt, 2mal mit 50%igem Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet. Überläßt man obiges Gemisch besonders bei warmem Wetter oft nur wenige Stunden sich selbst, so geht das Kupplungsprodukt mitunter in erheblicher Menge in das von Bülow und Schaub[42]) beobachtete rotbraune, weniger angenehme Öl über.

Ausbeute: 280 g = 90 % der Theorie.

Der Körper konnte ohne besondere Reinigung weiterverarbeitet werden.

Der Schmelzpunkt liegt bei 52° (Bülow und Schaub geben 67° an) und zeigt auch nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol keine Änderung. Ähnliche Erscheinungen beobachtet man auch beim p-Toluidinazoacetessigester, von dem ich ein bei 71 bis 72° ein anderes Mal bei 85° schmelzendes Präparat erhielt, während in der Literatur ein bei 74° [43]) und ein bei 69 bis 70° [44]) schmelzender Körper angegeben ist. Offenbar liegen hier Tautomerieerscheinungen vor, die genauerer Untersuchung bedürfen.

Da die Eigenschaften des o-Toluidinazoacetessigesters in der Literatur noch nicht näher beschrieben sind, so mögen sie hier folgen:

Der Ester löst sich sehr leicht in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Aether und Aceton, leicht in Alkohol und Eisessig, ziemlich gut in Ligroin. Konzentrierte Schwefelsäure löst den Körper mit gelber Farbe; er kann aus dieser Lösung auf Zusatz von Wasser wieder ausgefällt werden.

---

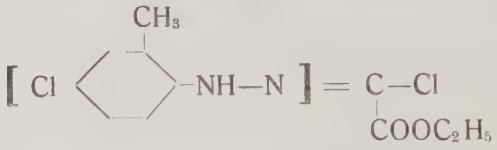
[42]) Bülow u. Schaub, Ber. 41, 2359 (1908).

[43]) J. Züblin, Ber. 11, 1420 (1878).

[44]) v. Richter u. H. Münzer, Ber. 17, 1929 (1884).

Beim Kochen mit 15%iger Natronlauge tritt Verseifung ein. Rauchende Salpetersäure zersetzt den Körper schon teilweise in der Kälte; beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich eine gelbe, schmierige Masse ab.

α-Chlorα-[4-Chlor 2-methylphenylhydrazon]glyoxylsäureester.



100 g o-Toluidinazoacetessigester löst man in 600 ccm 96%igem Alkohol und stellt die Lösung in Eiswasser. Sobald sie dessen Temperatur angenommen hat, leitet man unter häufigem Umschwenken einen mässig starken trockenen Chlorstrom ein. Nach 30 Minuten wird die Lösung etwas heller und ungefähr 45 Minuten später beginnt die kristallinische Abscheidung des Körpers, die, sobald sie dicht geworden, abgesaugt und 2mal mit wenig 50%igem Alkohol gewaschen wird. Man leitet weiterhin Chlor ein und erhält auf diese Weise zwei weitere Abscheidungen, mit denen ebenso verfahren wird. Durch zweimaligen Zusatz von je 50 ccm Wasser und nochmaliges Einleiten von Chlor erhält man noch eine 4. und 5. Abscheidung. Die 1. Abscheidung ist gelblich weiß mit einem Stich ins Grüne. Sie wird in möglichst wenig heißem Alkohol gelöst und in die Lösung ein langsamer Strom von trockenem Chlor unter häufigem Umschwenken eingeleitet, und zwar so lange, bis der Körper wieder dicht ausgefallen ist. Durch nochmaliges Erhitzen bringt man ihn wieder in Lösung und verfährt genau wie das erstemal. In seltenen Fällen ist noch ein drittes Mal Chlor einzuleiten. Man läßt nun in Eiswasser erkalten und saugt scharf ab. Die übrigen vier Abscheidungen sind fast weiß; bei ihnen genügt ein einmaliges Nachchlorieren. Durch Umkristallisieren sowohl aus Alkohol als auch aus Eisessig erhält man den Körper

in Form feiner glänzender, farbloser Nädelchen, die bei 110° schmelzen. Ausbeute 60 g (52 % der Theorie).

Der Körper ist in der Kälte leicht löslich in Tetrachlorkohlenstoff und ganz besonders in Benzol, Chloroform, Essigester und Aceton, recht gut in heißem Alkohol und heißer, verdünnter Essigsäure, gut in Aether, etwas schwerer in kochendem Ligroin. Konzentrierte Schwefelsäure löst die Substanz mit gelber Farbe, die rasch in Braungelb übergeht. Versetzt man sofort mit überschüssigem Wasser, so fällt der Körper unverändert aus. Anders, wenn man die konzentrierte schwefelsaure Lösung erhitzt. Die Farbe bekommt einen Stich ins Grüne und wird endlich dunkelbraun. Auf Zusatz von Wasser erhält man eine hellbraune Lösung. Wird der kalten konzentriert-schwefelsauren Lösung etwas Kaliumbichromat hinzugefügt, so tritt sofort eine dunklere Färbung auf; auf Zusatz von Wasser ist der Körper nicht mehr zu fassen. Der alkoholischen Lösung etwas Eisenchloridlösung hinzugesetzt, verursacht keine Rotfärbung. Mit rauchender Salpetersäure übergossen werden die Nädelchen sofort rotbraun, allmählich erfolgt in der Kälte Lösung. Auf Wasserzusatz entsteht eine ölige Trübung. 15%ige wässerige Natronlauge läßt die Substanz in der Kälte unverändert. Bei schwachem Erwärmen werden die Nadeln ohne sich zu lösen rotbraun, bei stärkerem Erhitzen dunkelbraun.

Kohlenwasserstoffbestimmungen:

I. 0,1883 g Substanz gaben
0,3326 g CO_2 und
0,0703 g H_2O entsprechend
48,17 % C und 4,18 % H.

II. 0,1502 g Substanz gaben
0,2645 g CO_2 und
0,0576 g H_2O entsprechend
48,03 % C und 4,29 % H.

Stickstoffbestimmungen:

III. 0,1712 g Substanz gaben
15,7 ccm N bei
21° und 736 mm entsprechend
10,11 % N.

IV. 0,1471 g Substanz gaben
13,4 ccm N bei
18° und 741 mm entsprechend
10,26 % N.

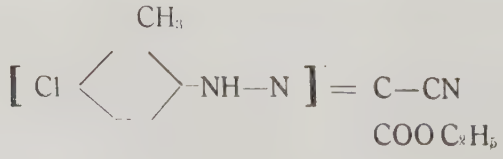
Chlorbestimmungen:

V. 0,1543 g Substanz gaben
0,1599 g AgCl entsprechend
25,64 % Cl.

VI. 0,1745 g Substanz gaben
0,1814 g AgCl entsprechend
25,71 % Cl.

	Berechnet für:				Gefunden:			
	C_{11}	H_{12}	O_2	N_2	Cl_2			
			I		II	III	IV	V	VI
C	47,99 %		48,17 %		48,03 %	—	—	—	—
H	4,40 %		4,18 %		4,29 %	—	—	—	—
N	= 10,19 %		—		—	10,11 %	10,26 %	—	—
Cl	= 25,79 %		—		—	—	—	25,64 %	25,71 %

α-Cyanα-[4-Chlor 2-Methylphenylhydrazon]glyoxylsäureester.



5,5 g α-Chlorα-[4-Chlor 2-Methylphenylhydrazon]glyoxylsäureester werden in 60 ccm absolutem, frisch über Kalk destilliertem Alkohol gelöst und der noch heißen Lösung eine Lösung von 1,4 g reinstem Kaliumcyanid in 4 ccm Wasser hinzugefügt. Das Gemisch färbt sich sofort rot. Eine halbe Minute später erfolgt die Abscheidung eines dichten Kristallbreies. Man läßt das Ganze 15 Minuten stehen, kühlt mit Eis und saugt das Kondensationsprodukt ab. Mit kaltem Alkohol gewaschen, trocknet man das Rohprodukt bei 100° im Trockenschrank. Den Körper löst man nun in nicht zu wenig Chloroform, filtriert vom ausgeschiedenen Kaliumchlorid ab und läßt das Lösungsmittel bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. Den Rückstand kristallisiert man je 1mal aus Eisessig und dann aus viel Alkohol um und erhält auf diese Weise prächtige goldgelbe Nadeln, die bei 163,5° schmelzen.

Ausbeute: 3,8 g = 70 % der Theorie.

Der α-Cyanα-[4-Chlor 2-Methylphenylhydrazon]glyoxylsäureester löst sich sehr gut in Pyridin, leicht in heißem Benzol und Essigester, gut in kaltem Aceton, heißem Chloroform und erhitztem Eisessig, schwer in kochendem Alkohol und Aether und sehr schwer in kochendem niedrig siedendem Ligroin. Der Körper ist in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich; H_2O fällt einen zunächst bei 104° schmelzenden Körper, der 10 Minuten mit Eisessig erhitzt bei 160° schmilzt. In rauchender Salpetersäure ist die Substanz in der Kälte nicht besonders löslich, dagegen tritt bei schwachem Erwärmen Lösung ein. Wasserzusatz verursacht eine gelbe Fällung.

Werden der alkoholischen Lösung einige Tropfen Eisenchloridlösung hinzugefügt, so tritt kein Farbenumschlag ein. Das Cyanid ist in heißer wässriger 10%iger Natronlauge mit gelber Farbe löslich. Die Lösung bleibt auf Zusatz von Wasser klar, überschüssige Schwefelsäure ruft dagegen eine Fällung hervor; eine Abscheidung erfolgt sogar schon durch Einleiten von Kohlendioxyd.

Kohlenwasserstoffbestimmungen:

I. 0,1364 g Substanz gaben
0,2683 g CO_2 und
0,048 g H_2O entsprechend
53,65 % C und 3,94 % H.

II. 0,1404 g Substanz gaben
0,278 g CO_2 und
0,0542 g H_2O entsprechend
54,00 % C und 4,32 % H.

Stickstoffbestimmung:

0,1381 g Substanz gaben
19,8 ccm N bei
21,5° und 738 mm entsprechend
15,82 % N.

Chlorbestimmung:

0,1434 g Substanz gaben
0,0779 g AgCl entsprechend
13,44 % Cl.

Berechnet für:			Gefunden:	
$C_{12}H_{12}O_2N_3Cl$	I	II	III	IV
C = 54,22 %	53,65 %	54,00 %	—	—
H = 4,56 %	3,94 %	4,32 %	—	—
N = 15,83 %	—	—	15,82 %	—
Cl = 13,35 %	—	—	—	13,44 %

Aufspaltung des α-Chlorα-[4-Chlor-2-methylphenylhydrazon]-glyoxylsäureesters durch Reduction.

10 g des Körpers werden in 100 ccm Alkohol gelöst und auf dem Wasserbade am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Man fügt nun 10 ccm konzentrierte Salzsäure hinzu und trägt im Laufe von 45 Minuten 8 g Zinkstaub in kleinen Portionen ein. Die Lösung färbt sich gelb und ist nach

ungefähr 4 Stunden farblos geworden, nachdem man außerdem noch jede halbe Stunde 1 ccm Salzsäure hinzugegeben hatte. Vom überschüssigen Zinkstaub abfiltriert, gießt man das Filtrat in Wasser, läßt abkühlen und aethert das Amin aus. Mit Kaliumcarbonat scharf getrocknet, destilliert man Aether und Alkohol ab und acetyliert das hinterbleibende Öl dadurch, daß man es mit der eben genügenden Menge Essigsäureanhydrid versetzt, einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, 20 ccm Eisessig, 50 ccm Wasser und etwas Tierkohle hinzufügt und das ganze so lange kocht, bis das Anhydrid verschwunden ist. Abfiltriert scheiden sich beim Erkalten feinste weiße Nädelchen ab, die bei 140° schmelzen.

Mit dem synthetisch dargestellten 4-Chlor 2-methylacetanilid stimmt der erhaltene Körper in bezug auf Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften völlig überein.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1430 g Substanz gaben
0,3088 g CO_2 und
0,0725 g H_2O entsprechend
58,89 % C und 5,67 % H.

Stickstoffbestimmung:

II. 0,1375 g Substanz gaben
9,8 ccm N bei
21,5° und 738 mm entsprechend
7,86 % N.

Chlorbestimmung:

III. 0,1546 g Substanz gaben
0,120 g Ag Cl entsprechend
19,20 % Cl.

Berechnet für:		Gefunden:	
C_9 H_{10} O N Cl	I	II	III
C = 58,84 %	58,89 %	—	—
H = 5,49 %	5,67 %	—	—
N = 7,63 %	—	7,86 %	—
Cl = 19,32 %	—	—	19,20 %

Darstellung des α-Cyanα-[4-Chlor 2-methylphenylhydrazon]-glyoxylsäureesters durch Kuppelung von diazotiertem 4-Chlor-2-methylanilin mit Cyanessigester.

Das 4-Chlor 2-methylacetanilid wird am besten nach der Methode von Reverdin und Crepieux[45]) hergestellt, kann aber nur durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol bezw. Benzol und überschüssigem Ligroin rein erhalten werden. Durch 4stündiges Kochen am Rückflußkühler mit überschüssiger konzentrierter Salzsäure und Erkaltenlassen der Lösung erhält man das Chlorhydrat der Base in Form von etwas verfärbten Nädelchen, die abgesaugt und getrocknet direkt weiterverarbeitet werden können. 3 g des so bereiteten Chlorhydrats werden in 17 ccm konzentrierter Salzsäure suspendiert und mit angesäuerter Natriumnitritlösung diazotiert. Die Temperatur kann hierbei bis + 20° steigen, ohne daß Zersetzung eintritt. Die klare Diazoniumlösung läßt man nun langsam einlaufen in ein Gemisch von 1,9 g Cyanessigaethylester und 137 ccm Alkohol, dem 30,7 g kristallisiertes Natriumacetat in Substanz hinzugefügt worden waren. Man läßt die Temperatur nicht über + 1° steigen. Das Natriumacetat löst sich allmählich und zugleich scheidet sich das gelbliche Kupplungsprodukt mit Natriumchlorid gemischt ab. Gegen das Ende der Reaktion prüft man nun folgendermaßen: Einige Tropfen des Reaktionsgemisches werden mit einigen Tropfen Kochsalzlösung ausgesalzen. Man bringt nun einen großen Tropfen davon auf ein Stückchen Filtrierpapier, wobei sich etwa unveränderte Diazoniumlösung rasch farblos ausbreitet. Ein Tropfen stark soda-alkalische R-Salzlösung danebengesetzt, erzeugt, wenn er mit dem ersten Tropfen in Berührung kommt, eine rote Zone. In diesem Falle ist die Kupplungsreaktion noch nicht beendet. Sobald keine Rotfärbung mehr erfolgt, wird der ausgeschiedene Körper abgesaugt, mit viel Wasser gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

---

[45]) Reverdin u. Crepieux, Ber. 33, 2499 (1900).

Ausbeute: 4,1 g. Der gelblichweiße Körper „[p-Chlor-o-Toluidinazo]cyanessigester" schmilzt bei 106,5° und geht dabei in die bei 163,5° schmelzende isomere Form über. Letztere Form erhält man am besten aus ersterer durch ½stündiges Kochen der Lösung in Eisessig.

Dieser Körper ist identisch mit dem durch Einwirkung von Kaliumcyanid auf α-Chlorα-[4-Chlor-2-methylphenylhydrazon]glyoxylsäureester hergestellten. Er hat denselben Schmelzpunkt bei 163,5° (Mischprobe ebenfalls 163,5°) und stimmt in seinen sonstigen Eigenschaften vollkommen damit überein.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1312 g Substanz gaben
0,2604 g CO_2 und
0,0517 g H_2O entsprechend
54,13 % C und 4,41 % H.
Stickstoffbestimmung:

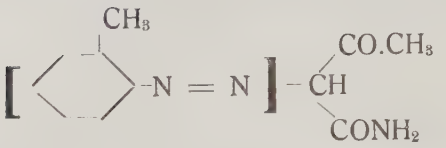
II. 0,1392 g Substanz gaben
19,8 ccm N bei
16° und 731 mm entsprechend
15,93 % N.

Chlorbestimmung:

III. 0,1623 g Substanz gaben
0,0878 g AgCl entsprechend
13,38 % Cl.

Berechnet für:		Gefunden:	
C_{12} H_{12} O_2 N_3 Cl	I	II	III
C = 54,22 %	54,13 %	—	—
H = 4,56 %	4,41 %	—	—
N = 15,83 %	—	15,93 %	—
Cl = 13,35 %	—	—	13,38 %

[o-Toluidinazo]acetessigsäureamid.



Die ersten Versuche zur Herstellung dieses „Säureamids“ mißlangen gänzlich. Sättigt man konzentrierte Lösungen von o-Toluidinazoacetessigester in hochprozentigem oder absolutem Alkohol mit gasförmigem Ammoniak, läßt sie über Nacht oder länger stehen und fällt dann das Gelöste mit wenig Wasser, so erhält man das Ausgangsmaterial in verunreinigtem Zustande zurück. Die Umwandlung des Esters erfolgt, wie sich aus diesen Beobachtungen ergeben hat, nur bei Gegenwart einer genügenden Menge Wasser.

15 g feinstgepulverten Ester übergießt man in einer Stöpselflasche mit 25 ccm 96prozentigem Alkohol und 60 ccm wässrigem Ammoniak und schüttelt das Gemisch tüchtig um. Schon nach kurzer Zeit erstarrt das Ganze zu einer fast festen Masse. Man läßt sie indessen noch 8 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, indem man nach 2 Tagen 25 ccm Alkohol, nach 4 Tagen die gleiche Menge und nach 6 Tagen 50 ccm Alkohol hinzufügt und immer aufs neue für gute Durchmischung sorgt. Abgesaugt und einigemal mit 50prozentigem Weingeist gewaschen erhält man einen Körper, der zum größten Teil in heißem Alkohol recht gut löslich ist. Durch fraktionierte Kristallisation aus Spiritus gelangt man zu 2 Körpern.

Der eine, in nur geringer Menge erhaltene, ist in absolutem Alkohol sehr schwer löslich. Seine Untersuchung ergab, daß er das Ammoniumsalz der [o-Toluidinazo]acetessigsäure ist. Es schmilzt unter Zersetzung und Tiefbraunfärbung bei 202° und löst sich in wässrigem Pyridin sehr leicht auf, während es in reinem nur gallertig wird. Chlorwasserstoff scheidet auch aus stark verdünnten pyridinigen Solutionen die freie Säure in grünlich-gelben Flocken ab, die sich in feinst verteilter Form ohne Schwierigkeit in

Bicarbonat lösen. Das gebundene Ammoniak läßt sich unschwer durch Neßlers Reagens erkennen. Kristallisiert man das bei 202° schmelzende Präparat aus starker Essigsäure um, so erhält man die freie [o-Toluidinazo]acetessigsäure in schönen grünlich-gelben, langen, glänzenden Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 137 bis 138° liegt.[46])

Der bei weitem größere Teil des ersten Rohproduktes ist aber das gewünschte [o-Toluidin-azo]acetessigsäureamid. In seinem Verhalten gegen Pyridin unterscheidet es sich scharf von dem Salz der Säure. Das Amid löst sich darin mit Leichtigkeit, wird aber durch Wasserzusatz, im Gegensatz zu jener, vollkommen wieder abgeschieden. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Alkohol ist es analysenrein. Es kristallisiert in goldgelben Nadeln und schmilzt bei 141 bis 142°.

Ausbeute: 6,8 g = 52 % der Theorie.

[o-Toluidin-azo]-acetessigsäureamid löst sich außerdem ziemlich gut in siedendem Aether und Tetrachlorkohlenstoff, sehr leicht in Essigester, in kochendem Benzol, heißem Aceton und kaltem Chloroform, schwierig in Ligroin und nur wenig besser in Schwefelkohlenstoff.

Übergießt man das Amid mit conc. Salpetersäure und erwärmt die Mischung auf etwa 45°, so geht es mit grünlichgelber Farbe in Lösung. Beim Erkalten scheidet sich ein [Nitro-o-Toluidin-azo]acetessigsäureamid aus, das in Alkohol schwer, besser löslich in siedendem Eisessig ist. So umkristallisiert, schmilzt das Präparat bei 245°. In der ersten, salpetersauren Mutterlauge läßt sich nur wenig Diazoniumsalz nachweisen. Dies bildet indessen die Hauptmenge, wenn man das Amid in alkoholischer Suspension mit Chlor behandelt.

Kohlenwasserstoffbestimmungen:

0,1291 g Substanz gaben
0,2889 g CO_2 und
0,0662 g H_2O entsprechend
60,40 % C und 5,74 % H.

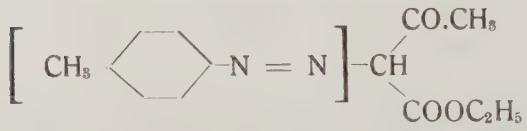
[46]) Aug. Bischler, Ber. 26, 1884 (1893) gibt als Fp° 135° an.

Stickstoffbestimmung:

0,1474 g Substanz gaben
25 ccm N bei
728 mm und 17° entsprechend
18,83 % N.

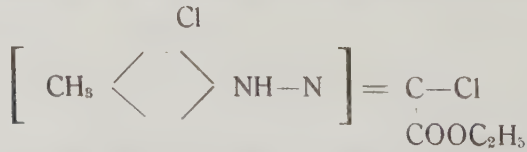
Berechnet für:		Gefunden:
$C_{11}H_{13}O_2N_3$	I	II
C = 60,24 %	60,40 %	—
H = 5,98 %	5,74 %	—
N = 19,18 %	—	18,83 %

p-Toluidinazoacetessigester.



Der p-Toluidinazoacetessigester[47]) wurde analog dem o-Toluidinazoacetessigester dargestellt und ist in Berührung mit der Mutterlauge viel weniger empfindlich wie dieser. Der Schmelzpunkt liegt bei 71 bis 72°. Die Ausbeute ist sehr gut; sie beträgt 95 % der Theorie. Der aus der Mutterlauge abdestillierte und einmal aus dem Wasserbade rektifizierte Alkohol läßt sich zu neuen Darstellungen wieder benützen.

α-Chlorα-[2-Chlor4-methylphenylhydrazon]glyoxylsäureester.



Der Körper wurde analog dem α-Chlorα-[4-Chlor 2-methylphenylhydrazon]glyoxylsäureester dargestellt. Man erhält ihn in Form farbloser Nädelchen, die bei 100°

[47]) Jul. Züblin, B. 11, 1420 (1878).
V. v. Richter u. H. Münzer, B. 17, 1929 (1884).

schmelzen. Die Ausbeute beträgt 60 % der Theorie. Eine weitere Darstellungsmethode, die von vornherein ein reineres Präparat liefert, so daß nur 1mal nachchloriert werden muß, die Ausbeute jedoch etwas verringert, besteht darin, daß man 100 g p-Toluidinazoacetessigester in 500 ccm Aceton löst und die Lösung auf -5^0 abkühlt. Man leitet nun einen lebhaften, trockenen Chlorstrom ein und sorgt dafür, daß die Temperatur nicht über 0^0 steigt. Die Lösung färbt sich allmählich dunkel, wird noch ca. $2^1/_2$ Stunden heller und bald darauf beginnt die Abscheidung des Körpers, der sobald er die Lösung in dichter Masse durchsetzt, abgesaugt und 2mal mit kaltem 70%igem Alkohol gewaschen wird. Durch weiteres Einleiten von Chlor erhält man noch [illegible] Abscheidungen, die ebenso wie die 1. behandelt werden. Die ganze Menge wird in möglichst wenig heißem Alkohol gelöst und nochmals mit kräftigem [illegible] Chlor eingeleitet, bis sich der Körper in dichter Masse ausgeschieden hat, abgesaugt und mit 70%igem kaltem Alkohol gewaschen. Man er ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet werden. Durch einmaliges Umkristallisieren aus Eisessig ist er analysenrein.

Der α-Chlorα-[2-Chlor 4-methylphenylhydrazon]glyoxylsäureester ist in kaltem Aceton, kaltem Tetrachlorkohlenstoff und kaltem Benzol leicht löslich, sehr leicht in kaltem Chloroform, gut in Aether, heißem Alkohol, heißem Eisessig und heißem niedrigsiedendem Ligroin. Einige Tropfen Eisenchloridlösung der alkoholischen Lösung hinzugefügt bewirken keine Rotfärbung. 15%ige kalte, wässerige Natronlauge verursacht keine Veränderung; erwärmt lösen sich die Nadeln nicht, sondern werden von gelb über gelbrot und rotbraun dunkelbraun, wobei sich die Lauge kurze Zeit rosa färbt, aber rasch eine gelbe Farbe annimmt.

Setzt man jedoch der Suspension in kalter, 15%iger Natronlauge einige Tropfen Alkohol hinzu, so erfolgt Lösung unter Braunfärbung und bald darauf kristallinische Abscheidung, die nach den Untersuchungen von Bowack und Lapworth[48]) als ein Abkömmling des Dihydrotetrazins an-

[48]) Bowack u. Lapworth, Soc. 87, 1863 (1905).

zusehen ist. Konzentrierte Schwefelsäure löst den Körper in der Kälte mit gelber Farbe, die rasch in braungelb übergeht. Durch H_2O-Zusatz wird das Chlorid unverändert gefällt. Schwach erwärmt, wird die Lösung dunkelrot; auch jetzt erhält man noch durch Wasserzusatz eine weiße Fällung. Weiter erhitzt, hellt sich die Flüssigkeit plötzlich auf; durch Wasserzusatz erfolgt keine Fällung. Stärkeres Erhitzen bewirkt Dunkelfärbung und Zersetzung. Durch rauchende Salpetersäure nehmen die Kristalle eine gelbrote Färbung an und gehen allmählich schon in der Kälte in ein gelbes Öl über.

Kohlenwasserstoffbestimmungen:

I. 0,1648 g Substanz gaben
0,2898 g CO_2 und
0,0637 g H_2O entsprechend
47,96 % C und 4,33 % H.

II. 0,1823 g Substanz gaben
0,3210 g CO_2 und
0,0714 g H_2O entsprechend
48,02 % C und 4,38 % H.

Stickstoffbestimmungen:

III. 0,1517 g Substanz gaben
13,9 ccm N bei
14° und 735 mm entsprechend
10,41 % N.

IV. 0,1680 g Substanz gaben
15,6 ccm N bei
19° und 737 mm entsprechend
10,35 % N.

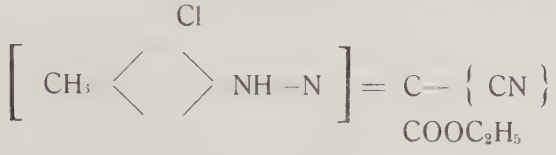
Chlorbestimmungen:

V. 0,1506 g Substanz gaben
0,1559 g AgCl entsprechend
25,61 % Cl.

VI. 0,1427 g Substanz gaben
0,1484 g AgCl entsprechend
25,73 % Cl.

	Berechnet für:			Gefunden:			
C_{11} H_{12} O_2 N_2 Cl_2		I	II	III	IV	V	VI
C =	47,99%	47,96%	48,02%	—	—	—	—
H =	4,40%	4,33%	4,38%	—	—	—	—
N =	10,19%	—	—	10,41%	10,35%	—	—
Cl =	25,79%	—	—	—	—	25,61%	25,73%

α-Cyanα-[2-Chlor4-methylphenylhydrazon]glyoxylsäureester.



Obiger Körper wurde nach derselben Methode dargestellt, wie der α-Cyanα-[4-Chlor 2-methylphenylhydrazon] glyoxylsäureester: durch Einwirkung von Cyankalium auf α-Chlorα-[2-Chlor 4-methylphenylhydrazon]glyoxylsäureester. Er bildet goldgelbe glänzende Nädelchen, die bei 160° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 65 % der Theorie.

Der α-Cyanα-[2-Chlor4-methylphenylhydrazon]glyoxylsäureester löst sich leicht in kaltem Chloroform, gut in kaltem Benzol, ebenso in heißem Tetrachlorkohlenstoff, heißem Aceton und heißem Eisessig, schwieriger in kochendem Aether und kochendem Alkohol, sehr schwer in kochendem Ligroin. Mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, löst er sich darin mit gelber Farbe. Auf Zusatz von Wasser erfolgt eine bei 106° schmelzende Abscheidung. In 15%iger Natronlauge einige Zeit gekocht, bewirkt eine gelbe Lösung; durch H_2O-Zusatz bleibt die Lösung klar. Wird dieser Lösung Schwefelsäure im Überschuß hinzugefügt, so erhält man eine gelbe Fällung, die bei 160° schmilzt. In rauchender

Salpetersäure ist der Körper beim Kochen löslich. Wasserzusatz erzeugt Trübung und gelbe Fällung.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1435 g Substanz gaben
0,2845 g CO_2 und
0,0582 g H_2O entsprechend
54,07 % C und 4,54 % H.

Stickstoffbestimmung:

II. 0,1380 g Substanz gaben
20 ccm N bei
22° und 740 mm entsprechend
16,00 % N.

Chlorbestimmung:

III. 0,1557 g Substanz gaben
0,0842 g AgCl entsprechend
13,39 % Cl.

Berechnet für:		Gefunden:	
C_{12} H_{12} O_2 N_3 Cl	I	II	III
C = 54,22 %	54,07 %	—	—
H = 4,56 %	4,54 %	—	—
N = 15,83 %	—	16,00 %	—
Cl = 13,35 %	—	—	13,39 %

Aufspaltung des α-Chlorα-[2-Chlor 4-methylphenylhydrazon]-glyoxylsäureesters durch Reduction.

Die Spaltung erfolgte analog der des α-Chlorα-[4-Chlor 2-methylphenylhydrazon]glyoxylsäureesters mit Zinkstaub und Salzsäure. Das als Reaktionsendprodukt gewonnene 2-Chlor 4-methylacetanilid bildet grauweiße, spröde Nädelchen vom Schmelzpunkt 114°, die mit dem in der Literatur angegebenen und von mir synthetisch dargestellten 2-Chlor 4-methylacetanilid in ihren Eigenschaften völlig übereinstimmten.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1240 g Substanz gaben
0,2678 g CO_2 und
0,0595 g H_2O entsprechend
58,90 % C und 5,37 % H.

Stickstoffbestimmung:

II. 0,1158 g Substanz gaben
8,4 ccm N bei
24° und 730 mm entsprechend
7,82 % N.

Chlorbestimmung:

III. 0,1430 g Substanz gaben
0,1126 g AgCl entsprechend
19,48 % Cl.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_9\ H_{10}\ O\ N\ Cl$	I	II	III
C = 58,84 %	58,90 %	—	—
H = 5,49 %	5,37 %	—	—
N = 7,63 %	—	7,82 %	—
Cl = 19,32 %	—	—	19,48 %

Darstellung des α-Cyanα-[2-Chlor 4-methylphenylhydrazon]-glyoxylsäureesters durch Verkuppelung von diazotiertem 2-Chlor 4-methylanilin mit Cyanessigester.

Das 2-Chlor 4-methylanilin wurde wie das 4-Chlor-2-methylanilin nach der Methode von Reverdin und Crepieux[49]) hergestellt. Das Diazotieren und Verkuppeln mit dem Cyanessigester erfolgte genau wie beim α-Cyanα-[4-Chlor 2-methylphenylhydrazon]glyoxylsäureester beschrieben worden ist. Die Ausbeute bei Anwendung von 2,4 g 2-Chlor 4-methylanilin betrug 4,5 g Hydrazon. Der Schmelz-

[49]) Reverdin u. Crepieux, B. 33, 2500 (190).

punkt liegt bei 160°. Der Körper hat genau dieselben Eigenschaften wie das aus dem α-Chlorα-[2-Chlor 4-methylphenylhydrazon]glyoxylsäureester dargestellte Cyanid.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1549 g Substanz gaben
0,3074 g CO_2 und
0,0610 g H_2O entsprechend
54,12 % C und 4,14 % H.

Stickstoffbestimmung:

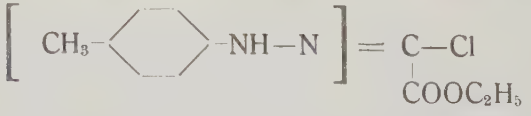
II. 0,1446 g Substanz gaben
20,6 ccm N bei
22,5° und 736 mm entsprechend
15,61 % N.

Chlorbestimmung:

III. 0,1542 g Substanz gaben
0,0839 g AgCl entsprechend
13,46 % Cl.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{12}\ H_{12}\ N_3\ O_2\ Cl$	I	II	III
C = 54,22 %	54,12 %	—	—
H = 4,56 %	4,41 %	—	—
N = 15,83 %	—	15,61 %	—
Cl = 13,35 %	—	—	13,46 %

α-Chlorα-[4-methylphenylhydrazon]glyoxylsäureester.



5 g p-Toluidinazoacetessigester werden in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst, in Eiswasser gekühlt und ein langsamer Strom von trockenem Chlor eingeleitet (200 Blasen in der Minute). Die Flüssigkeit färbt sich bald grün-

schwarz. Nach ca. 20 Minuten hat eine Gewichtszunahme von 0,7 bis 0,8 g stattgefunden. Der Versuch wird nun abgebrochen und das Reaktionsprodukt einen Tag bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, wobei anfangs reichlich Chlorwasserstoff abgespalten wird. Die Flüssigkeit hat sich grüngelb gefärbt; man läßt sie in einer flachen Schale verdunsten, wobei gelbe Kristalle zurückbleiben. Sie werden einmal in alkoholischer Lösung mit Tierkohle gereinigt und hierauf noch 2mal aus Alkohol umkristallisiert. Man erhält auf diese Weise lange, weiße, filsige Nadeln, die bei 101 bis 101,5° schmelzen.

Ausbeute: 2,6 g = 51 % der Theorie.

Die Nadeln lösen sich sehr leicht in kaltem Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Aether und Aceton, leicht in heißem Alkohol und Eisessig, etwas schwerer in heißem, niedrig siedendem Ligroin. Der alkoholischen Lösung einige Tropfen Eisenchloridlösung hinzugefügt, bewirken keine Rotfärbung. 15%ige kalte wässerige Natronlauge bringt keine Veränderung hervor; erwärmt lösen sich die Nadeln nicht, sondern nehmen eine gelbe, hierauf gelbrote, rotbraune und endlich dunkelbraune Farbe an, wobei sich die Lauge rosa färbt, die Farbe jedoch vertieft und länger beibehält, wie das noch im Kern chlorierte p-Chlorid. Konzentrierte Schwefelsäure löst den Körper in der Kälte mit gelber Farbe, die rasch in braungelb übergeht. Durch Wasserzusatz wird der Körper unverändert gefällt. Erwärmt wird die Lösung rotgelb, dunkelrot und endlich dunkelbraun, es tritt Zersetzung ein. Ein Aufhellen, wie beim im Kern chlorierten p-Chlorid beobachtet wurde, konnte nicht bemerkt werden. Durch rauchende Salpetersäure werden die Nadeln gelb; erwärmt lösen sie sich.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1507 g Substanz gaben
0,3040 g CO_2 und
0,0732 g H_2O entsprechend
55,02 % C und 5,44 % H.

Stickstoffbestimmung:

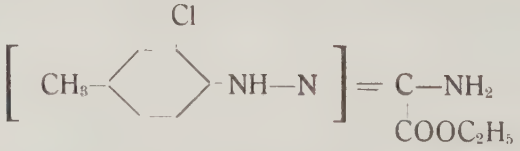
II. 0,1665 g Substanz gaben
17,3 ccm N bei
15° und 728 mm entsprechend
11,64 % N.

Chlorbestimmung:

III. 0,1565 g Substanz gaben
0,0923 g AgCl entsprechend
14,59 % Cl.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{11}\ H_{13}\ O_2\ N_2\ Cl$	I	II	III
C = 54,87 %	55,02 %	—	—
H = 5,45 %	5,44 %	—	—
N = 11,65 %	—	11.64 %	—
Cl = 14,74 %	—	—	14,59 %

α-Amidoα-[2-Chlor4-methylphenylhydrazon]glyoxylsäureester.



45g Oxalsäuremonoester-[2-chlor 4-methyl-phenylhydrazon]säure-chlorid wurden in 450 ccm konzentrierter, frisch bereiteter, alkoholischer Ammoniakflüssigkeit unter starkem Rühren aufgelöst, in eine flache Schale gegossen und unbedeckt bei gewöhnlicher Temperatur 12 Stunden stehen gelassen. Dann entfernt man zunächst die geringen Mengen einer braunen Kruste vom oberen Schalenrande und vermischt die Lösung langsam mit 250 ccm Wasser. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein dicker, gelber Kristallbrei aus, den man scharf absaugt und mit viel Wasser auswäscht. Er wird zuerst aus genügend 60%igem Alkohol, dann noch zweimal aus möglichst wenig gewöhnlichem 96%igem umkristallisiert. Reinigt man das getrocknete Präparat schließ-

lich noch durch wiederholtes Lösen in kaltem Benzol und Ausfällen mittelst größerer Mengen Ligroin, so erhält man die genannte neue Verbindung in weißen, glänzenden Blättchen, die bei 86° schmelzen.

Ausbeute: 36 g = 86 % der Theorie.

Der Hydrazidin- oder Amidrazoncarbonsäureester löst sich bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht in absolutem Alkohol, Aceton, Aether, Chloroform, Benzol, Chinolin und Pyridin, gut in Eisessig, viel weniger gut in siedendem Ligroin.

Von konzentrierter Schwefelsäure wird er mit schwachgelber Farbe — Halochromie — aufgenommen, beim Verdünnen jedoch nicht abgeschieden, sondern erst, wenn man mit Bicarbonat oder Natriumacetat übersättigt. — Konzentrierte Salpetersäure zerstört den Körper total unter Bildung schwarzbrauner Schmieren. Ein kleiner Teil der Hydrazongruppe wird dabei in Diazoniumsalz umgewandelt, das sich unschwer durch Verkuppelung mit soda-alkalischer R-Salzlösung nachweisen läßt.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1619 g Substanz gaben
0,306 g CO_2 und
0,0814 g H_2O entsprechend
51,55 % C und 5,63 % H.

Stickstoffbestimmung:

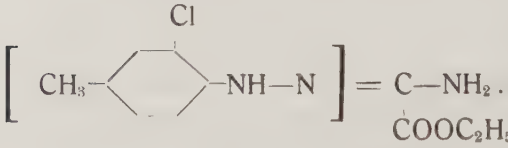
II. 0,1619 g Substanz gaben
24,4 ccm N bei
23° und 741 mm entsprechend
16,59 % N.

Chlorbestimmung:

III. 0,1552 g Substanz gaben
0,0860 g AgCl entsprechend
13,71 % Cl.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{11}\ H_{14}\ O_2\ N_3\ Cl$	I	II	III
C = 51,64 %	51,55 %	—	—
H = 5,52 %	5,63 %	—	—
N = 16,44 %	—	16,59 %	—
Cl = 13,87 %	—	—	13,71 %

α-Amidoα-[2-Chlor 4-methylphenylhydrazon]-glyoxylsäureester-Chlorhydrat.



3 g α-Amidoα-[2-chlor-4-methyl-phenylhydrazon]-glyoxylsäureester werden in 15 ccm Alkohol gelöst und mit 15 ccm konzentrierter Salzsäure kurz aufgekocht. Setzt man dann 25 ccm Wasser hinzu und kühlt ab, so scheidet sich das Chlorhydrat des Amidrazons als grünlich-weißes, kristallinisches Pulver ab, das man absaugt und an der Luft trocknet. Fp.: 173-174°.

Ausbeute: 2,5 g analysenreines Präparat.

Es ist in Wasser leicht löslich. Die Lösung reagiert schwach sauer. Ammoniakzusatz scheidet die Hydrazidinbase aus.

Chlorbestimmung:

I. 0,1560 g Substanz gaben
0,1536 g AgCl entsprechend
24,36 % Cl.

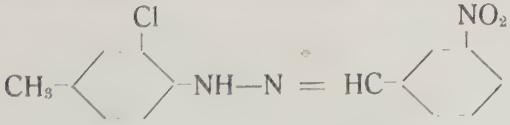
Berechnet für:	Gefunden:
$C_{11}\ H_{15}\ O_2\ N_3\ Cl_2$	I
C = 45,19 %	—
H = 5,18 %	—
N = 14,39 %	—
Cl = 24,28 %	24, 36 %

Aufspaltung des α-Amidoα-[2-Chlor 4-methylphenylhydrazon]-glyoxylsäureesters mittels Salzsäure.

Kocht man 10 g des „Hydrazidinesters" zwei Stunden am Rückflußkühler mit 80 ccm konzentrierter Salzsäure und läßt die Lösung dann erkalten, so scheidet sich das Chlorhydrat des 2-Chlor 4-methylphenylhydrazins. $Cl.CH_3.C_6H_3.NH-NH_2.HCl$ als rötlicher Kristallbrei ab. Er wird auf gehärtetem Filter sehr gut abgesaugt und mit eiskalter Salzsäure gewaschen. Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser. Fügt man zu dieser Lösung Bicarbonat, so fällt die Base als rötlich-weiße, flockig-kristallinische Masse aus, die im Dunkeln - auf Ton gestrichen — getrocknet wird. Ausbeute: 3 g. Sie wird durch Licht und Luft leicht verharzt. Ihre Fähigkeit, schon in der Kälte ammoniakalische Silber- und Fehling'sche Kupferlösungen zu reduzieren und sich leicht mit geeigneten Aldehyden zu kondensieren, ließen über ihre chemische Natur keinen Zweifel. Das o-Chlor-p-tolylhydrazin selber habe ich seiner Zersetzlichkeit wegen nicht analysiert, dagegen eingehend einige seiner aromatischen Aldehydrazone untersucht.

Die bei der Aufspaltung des „Amidrazons" entstehende Oxalsäure konnte ich isolieren, indem ich das salzsaure Filtrat des abgenutschten Arylhydrazinchlorhydrates schwach alkalisch machte, basische Anteile und Verunreinigungen ausätherte, den klaren wässerigen Anteil auf ein geringes Volumen eindampfte, mit Salzsäure ansäuerte, die Oxalsäure auszog und identifizierte.

m-Nitrobenzaldehyd-[2-Chlor 4-methylphenylhydrazon].



1,2 g des aus seinem salzsauren Salz — wie vorstehend beschrieben - abgeschiedenen o-Chlor-p-tolylhydrazins werden in 50 ccm Alkohol gelöst, 1,6 g m-Nitrobenzal-

dehyd hinzugefügt und das Gemisch ½ Stunde am Rückflußkühler gekocht. Schon nach 10 Minuten beginnt die Abscheidung des orangen Hydrazons. Nach Beendigung der Wechselwirkung läßt man es noch 2 Stunden stehen, saugt dann das neue Präparat ab, wäscht es zuerst mit verdünntem Weingeist und kristallisiert es 2mal aus je 250 ccm siedenden Alkoholes um.

Ausbeute: 1,7 g, Schmelzpunkt 175°.

Das m-Nitrobenzaldehyd [2-chlor-p-tolylhydrazon] löst sich recht gut in kaltem Chloroform, ebenso in siedendem Aceton, heißem Benzol und kochendem Eisessig, weniger gut in Alkohol, sehr schwer in Aether und Tetrachlorkohlenstoff und nur äußerst schwierig in siedendem Ligroin. Aus seiner kalten, gelben, konzentriert-schwefelsauren Lösung fällt das Hydrazon auf Wasserzusatz wieder unverändert aus. Auch kochende 15%ige Natronlauge verändert den Körper nicht. Kalte konzentrierte Salpetersäure aber oxydiert und spaltet ihn; denn wird er mit dieser Säure übergossen, so wandeln sich die orangen Kristalle ganz langsam, unter Gasentwicklung, in ein schwach gelbes Öl um, wovon ein Teil in Lösung geht. Fügt man nun Wasser hinzu, so wird das ganze milchig-trübe, die zuerst harzige Abscheidung erstarrt und im wässerigen Anteil befindet sich Diazoniumsalz.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1257 g Substanz gaben
0,2684 g CO_2 und
0,0461 g H_2O entsprechend
58,23 % C und 4,10 % H.

Stickstoffbestimmung:

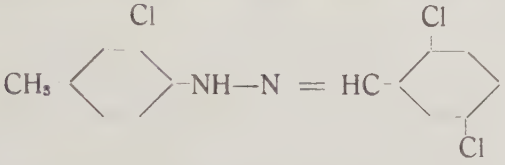
II. 0,0947 g Substanz gaben
12,0 ccm N bei
11° und 741 mm entsprechend
14,70 % N.

Chlorbestimmung:

III. 0,1258 g Substanz gaben
0,0630 g AgCl entsprechend
12,39 % Cl.

Berechnet für:		Gefunden:	
C_{14} H_{12} O_2 N_3 Cl	I	II	III
C = 58,01 %	58,23 %	—	—
H = 4,18 %	4,10 %	—	—
N = 14,51 %	—	14,70 %	—
Cl = 12,25 %	—	—	12,39 %

2-5-Dichlorbenzaldehyd [2-Chlor 4-methylphenylhydrazon].



2 g frisches o-Chlor-p-tolylhydrazin werden in 40 ccm Alkohol gelöst, 2,4 g 2-5 Dichlorbenzaldehyd hinzugefügt und das Gemisch 30 Minuten am Rückflußkühler gekocht. Es vertieft dabei ein wenig die Farbe, bleibt aber klar. Nach dem Erkalten erstarrt aber das Ganze zu einer weichen Masse, die aus langen, sehr feinen, schwach gelbgrünen, verfilzten Nadeln besteht. Nach dem Abnutschen und Waschen mit verdünntem Weingeist kristallisiert man sie zweimal aus je 40 ccm siedendem Sprit um.

Ausbeute 3,1 g, Schmelzpunkt 108°.

Das Hydrazon löst sich bei gewöhnlicher Temperatur leicht in Aceton, Aether, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, nicht schlecht in Ligroin und gut in kochendem Alkohol und in Eisessig. In Pyridin zerfließt es geradezu, läßt sich aber auch daraus durch vorsichtigen Wasserzusatz in kristallinischer Form wieder abscheiden. — Konzentrierte Schwefelsäure nimmt die Verbindung, welche sich dabei zuerst orange färbt, mit rein gelber Farbe auf. Kalte,

reine Salpetersäure macht sie zuerst teigig braun; dann entsteht unter teilweiser Lösung, ohne daß „braune Dämpfe" beobachtet werden, ein dunkleres Öl, das schließlich auch bis auf einen kleinen Rest verschwindet. Verdünnt man nun das Ganze mit etwa dem fünffachen Volumen Wasser, so erhält man nach dem Ausäthern eine ungefärbte Lösung, in welcher sich Diazoniumsalz befindet.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1270 g Substanz gaben
0,2499 g CO_2 und
0,0430 g H_2O entsprechend
53,65 % C und 3,79 % H.

Stickstoffbestimmung:

II. 0,1326 g Substanz gaben
10,7 ccm N bei
15,5° und 739 mm entsprechend
9,16 % N.

Chlorbestimmung:

III. 0,1309 g Substanz gaben
0,1792 g AgCl entsprechend
33,87 % Cl.

Berechnet für:		Gefunden:	
C_{14} H_{11} N_2 Cl_3	I	II	III
C = 53,59 %	53,65 %	—	—
H = 3,54 %	3,79 %	—	—
N = 8,94 %	—	9,16 %	—
Cl = 33,94 %	—	—	33,87 %

Darstellung des m-Nitrobenzaldehyd [2-Chlor 4-methylphenylhydrazons] und des 2-5-Dichlorbenzaldehyd [2-Chlor4-methylphenylhydrazons] aus synthetischem 2-Chlor 4-methylphenylhydrazin.

Das 2-Chlor 4-methylacetanilid wird, wie schon oben bemerkt, nach Reverdin und Crepieux[50]) hergestellt. Man erhält aus 33,5 g p-Acettoluid 15 g des obigen Körpers,

[50]) Ber. 33, 2500 (1900).

der mit 100 ccm konzentrierter Salzsäure 4 Stunden verseift wird. Etwas modifiziert kommt dann die Vorschrift von Nölting und Koppe[51]) zur Anwendung, indem man der obigen heißen Lösung 55 ccm heißes Wasser hinzufügt und die heiße Lösung in 200 ccm konzentrierte Salzsäure eingießt, wodurch feinverteiltes 2-Chlor 4-methylanilin-Chlorhydrat ausgeschieden wird. Auf 0° abgekühlt, diazotiert man vorschriftsgemäß mit einer konzentrierten wässerigen Lösung von 7 g Natriumnitrit. Die durch Glaswolle gegossene Diazoniumlösung wird dann in eine kalte Lösung von 42 g Zinnchlorür in 52 ccm konzentrierter Salzsäure unter tüchtigem Umrühren eingegossen. Der sich sofort ausscheidende dicke Brei des Zinndoppelsalzes des 2-Chlor-4-methylphenylhydrazins wird nach halbtägigem Stehen scharf abgesaugt und mit wenig konzentrierter Kochsalzlösung gewaschen. Mit überschüssiger verdünnter Natronlauge übergossen, zieht man die frei gewordene Base mit Aether aus, trocknet die ätherische Lösung, filtriert und destilliert den Aether ab. Erkaltet erstarrt der Rückstand zu einer hellgelben Kristallmasse. Ausbeute 7 g. Ein Teil des Hydrazins wird sofort, wie schon beschrieben, in das m-Nitrobenzaldehyd 2-Chlor 4-methylphenylhydrazon und ein anderer Teil in das 2-5 Dichlorbenzaldehyd 2-Chlor 4-methylphenylhydrazon übergeführt. Beide Hydrazone stimmen nach Schmelzpunkt, Analyse und sonstigen Eigenschaften mit den bei der Spaltung des α-Amidoα-[2-Chlor 4-methylphenylhydrazon]glyoxylsäureesters erhaltenen völlig überein.

Analyse des synthetisch dargestellten m-Nitrobenzaldehyd[2-Chlor 4-methylphenylhydrazons]

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1391 g Substanz gaben
0,2954 g CO_2 und
0,0526 g H_2O entsprechend
57,92 % C und 4,23 % H.

[51]) Ber. 38, 3510 (1905).

Stickstoffbestimmung:

II. 0,1324 g Substanz gaben
17,3 ccm N bei
15° und 732 mm entsprechend
14,72 % N.

Chlorbestimmung:

III. 0,1537 g Substanz gaben
0,0772 g AgCl entsprechend
12,43 % Cl.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{14} H_{12} O_2 N_3 Cl$	I	II	III
C = 58,01 %	57,92 %	—	—
H = 4,18 %	4,23 %	—	—
N = 14,51 %	—	14,72 %	—
Cl = 12,25 %	—	—	12,43 %

Analyse des synthetisch hergestellten
2-5 Dichlorbenzaldehyd[2-Chlor 4-methylphenylhydrazons]

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1461 g Substanz gaben
0,2878 g CO_2 und
0,0484 g H_2O entsprechend
53,72 % C und 3,71 % H.

Stickstoffbestimmung:

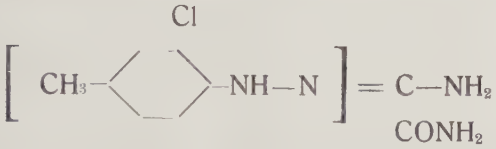
II. 0,1301 g Substanz gaben
10,6 ccm N bei
15° und 732 mm entsprechend
9,15 % N.

Chlorbestimmung:

III. 0,1364 g Substanz gaben
0,1880 g AgCl entsprechend
34,10 % Cl.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{14}H_{11}N_2Cl_3$	I	II	III
C = 53,59 %	53,72 %	—	—
H = 3,54 %	3,71 %	—	—
N = 8,94 %	—	9,15 %	—
Cl = 33,94 %	—	—	34,10 %

α-Amidoα-[2-Chlor 4-methylphenylhydrazon]glyoxylsäureamid.



5 g α-Chlorα-[2-Chlor 4-methylphenylhydrazon]glyoxylsäureester werden in 100 ccm stark ammoniakalischem absolutem Alkohol gelöst und in einem verschlossenen Glase 50 Stunden im Eisschrank aufbewahrt. Nach dieser Zeit wird die dunkelgelbe Lösung vom ausgeschiedenen Chlorammonium abfiltriert und das Säureamid lege artis mit Wasser ausgefällt. Der ausgeschiedene Kristallbrei wird abgesaugt, tüchtig mit Wasser gewaschen, zweimal aus wenig Alkohol und einmal aus wenig Benzol und viel Ligroin umkristallisiert. Man erhält auf diese Weise derbe grauweiße Nadeln vom Schmelzpunkt 170 bis 171°.

Ausbeute: 2,3 g = 57 % der Theorie.

Das neue Amidrazon-carbonsäureamid löst sich seiner basischen Natur wegen leicht in kaltem Eisessig, ebenso in Aceton, sehr gut in heißem Chloroform, gut in siedendem Alkohol und Benzol, schwer in kochendem Aether und Tetrachlorkohlenstoff, fast nicht in Ligroin und spielend leicht in Pyridin, woraus es durch geeigneten Wasserzusatz wieder nadelig-kristallinisch ausgefällt werden kann. — Aus seiner gelben, konz. schwefelsauren Lösung scheidet es sich beim Verdünnen nicht ab, das geschieht erst dann, wenn die Mineralsäure durch Soda abgestumpft worden ist. — Durch reine Salpetersäure wird es sofort total zersetzt.

Beim Verdünnen scheidet sich ein in Aether leicht lösliches Harz ab. Im wässerigen Anteil findet man Diazoniumsalz.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,0948 g Substanz gaben
0,1660 g CO_2 und
0,0397 g H_2O entsprechend
47,76 % C und 4,69 % H.

Stickstoffbestimmungen:

II. 0,1007 g Substanz gaben
22,6 ccm N bei
24° und 740 mm entsprechend
24,54 % N.

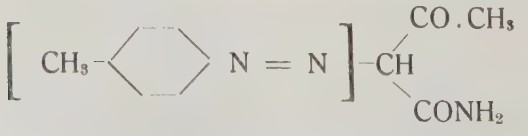
III. 0,1295 g Substanz gaben
29,2 ccm N bei
22° und 738 mm entsprechend
24,82 % N.

Chlorbestimmung:

IV. 0,1240 g Substanz gaben
0,0781 g AgCl entsprechend
15,58 % Cl.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_9 H_{11} O N_4 Cl$	I	II	III
C = 47,66 %	47,76 %	—	—
H = 4,89 %	4,69 %	—	—
N = 24,73 %	—	24,54 %	24,82 %
Cl = 15,65 %	—	—	15,58 %

p-Toluidinazoacetessigsäureamid.



10 g p-Toluidinazoacetessigester werden in 250 ccm Alkohol gelöst und 275 ccm konzentriertes wässriges Am-

moniak hinzugefügt. Schon nach einigen Minuten erfolgt kristallinische Abscheidung, die sich im Laufe von 24 Stunden noch vermehrt. Abgesaugt wird mit verdünntem Alkohol gewaschen und zweimal aus je 150 ccm Alkohol umkristallisiert. Man erhält auf diese Weise gelbgrüne, bei 173° schmelzende Blättchen.

Ausbeute: 7,5 g = 85 % der Theorie.

Das p-Toluidinazoacetessigsäureamid ist leicht löslich in heißem Eisessig, in siedendem Aceton und siedendem Benzol, weniger gut in kochendem Tetrachlorkohlenstoff, schwer in kochendem Alkohol, sehr schwer in kochendem Aether, fast unlöslich in Ligroin. Am besten löst sich der Körper in Chloroform, und zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur. Mit rauchender Salpetersäure versetzt, erhält man sofort eine orangegelbe Lösung, aus der durch Wasserzusatz eine voluminöse gelbe Fällung erhalten werden kann. 15prozentige wässerige Natronlauge läßt den Körper bei gewöhnlicher Temperatur unverändert, erhitzt tritt teilweise Lösung mit gelber Farbe ein. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz langsam mit gelber Farbe. Durch Wasserzusatz wird das Säureamid wieder unverändert erhalten.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

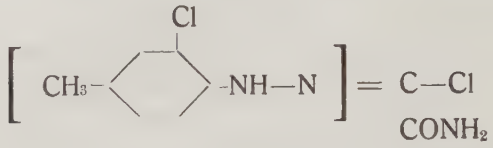
I. 0,1459 g Substanz gaben
0,3231 g CO_2 und
0,0757 g H_2O entsprechend
60,40 % C und 5,81 % H.

Stickstoffbestimmung:

II. 0,1479 g Substanz gaben
25,1 ccm N bei
13° und 732 mm entsprechend
19,28 % N.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{11}H_{13}O_2N_3$	I	II
C = 60,24 %	60,40 %	—
H = 5,98 %	5,81 %	—
N = 19,18 %	—	19,28 %

α-Chlorα-[2-Chlor 4-methylphenylhydrazon]glyoxylsäureamid.



2 g p-Toluidinazoacetessigsäureamid werden in 60 ccm siedendem Alkohol gelöst und sofort trockenes Chlor eingeleitet (200 bis 250 Blasen in der Minute). Nach 5 Minuten färbt sich die Lösung heller und nach 19 Minuten erfolgt die Abscheidung eines fast weißen Pulvers. Man leitet noch 5 Minuten länger Chlor ein und kühlt hierauf das Gemisch kräftig ab. Man saugt ab und wäscht die Substanz zweimal mit 50prozentigem Alkohol. Der Mutterlauge wird noch ein wenig Wasser zugefügt, wodurch noch eine geringe, fast weiße Abscheidung erhalten wird. Die beiden Abscheidungen werden zusammengenommen und aus siedendem Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 1,5 g = 68 % der Theorie. Der Körper stellt ein lockeres weißes Pulver dar, das aus mikroskopisch feinsten Nädelchen besteht, die bei 217 bis 218° schmelzen.

Sie sind leicht löslich in siedendem Aceton und heißem Eisessig, schwer löslich in kochendem Alkohol, Aether, Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin, etwas leichter in siedendem Chloroform und Benzol. Konzentrierte Schwefelsäure löst den farblosen Körper sofort mit gelber Farbe; auf Wasserzusatz wird er wieder unverändert ausgefällt. 15prozentige wässerige Natronlauge bewirkt bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung. Erhitzt geht die weiße Substanz in eine rotbraune Masse über, die in Aether leicht loslich ist, während die Lauge sich gelb färbt. Rauchende Salpetersäure löst den Körper unter lebhafter Gasentwicklung mit gelbbrauner Farbe; auf Wasserzusatz erfolgt gelbe Trübung.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,0859 g Substanz gaben
0,1382 g CO_2 und

0,0294 g H_2O entsprechend
43,88 % C und 3,83 % H.

Stickstoffbestimmung:

II. 0,0998 g Substanz gaben
15,1 ccm N bei
11° und 727 mm entsprechend
17,22 % N.

Chlorbestimmung:

III. 0,1318 g Substanz gaben
0,1537 AgCl entsprechend
28,85 % Cl.

Berechnet für:		Gefunden:	
C_9 H_9 O N_3 Cl_2	I	II	III
C = 43,90 %	43,88 %	—	—
H = 3,69 %	3,83 %	—	—
N = 17,08 %	—	17,22 %	—
Cl = 28,83 %	—	—	28,85 %

α-Amidoα-[2-Chlor 4-methylphenylhydrazon]glyoxylsäureamid durch Einwirkung von Ammoniak auf α-Chlorα-[2-Chlor 4-methylphenylhydrazon]glyoxylsäureamid erhalten.

3 g α-Chlorα-[2-Chlor 4-methylphenylhydrazon]glyoxylsäureamid werden in 75 ccm ammoniakalischem Alkohol gelöst und die Lösung in einer verschlossenen Glasstöpselflasche 14 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach dieser Zeit wird lege artis mit Wasser gefällt, der ausgeschiedene Kristallbrei abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Einmal aus 20 ccm Alkohol, dann aus wenig Benzol und viel Ligroin umkristallisiert erhält man 2,5 g derbe grauweiße Nadeln, die bei 170 bis 171° schmelzen und in ihren übrigen Eigenschaften vollkommen mit dem direkt aus dem α-Chlorα-[2-Chlor 4-methylphenylhydrazon]glyoxylsäureester erhaltenen α-Amidoα-[2-Chlor 4-methylphenylhydrazon]glyoxylsäureamid übereinstimmen.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1204 g Substanz gaben
0,2094 g CO_2 und
0,0522 g H_2O entsprechend
47,43 % C und 4,85 % H.

Stickstoffbestimmung:

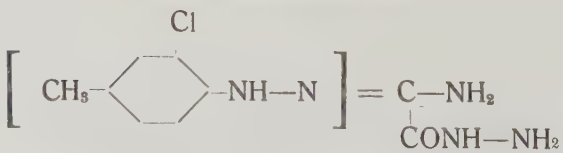
II. 0,1278 g Substanz gaben
27,6 g ccm N bei
13° und 738 mm entsprechend
24,74 % N.

Chlorbestimmung:

III. 0,1265 g Substanz gaben
0,0795 g AgCl entsprechend
15,55 % Cl.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_9 H_{11} O N_4 Cl$	I	II	III
C = 47,66 %	47,43 %	—	—
H = 4,89 %	4,85 %	—	—
N = 24,73 %	—	24,74 %	—
Cl = 15,65 %	—	—	15,55 %

α-Amidoα-[2-Chlor 4-methylphenylhydrazon] glyoxylsäurehydrazid.



20 g α-Amidoα-[2-Chlor 4-methylphenylhydrazon]glyoxylsäureester werden durch Erwärmen in 200 ccm Alkohol gelöst, in einen geräumigen Fraktionskolben gebracht und das Niveau der Flüssigkeit mit einer Marke versehen. Hierauf gibt man noch eine Mischung von 30 g 60prozentigem Hydrazinhydrat und 160 ccm Alkohol hinzu und er-

hitzt auf dem Wasserbade, nachdem man den Kolben mit einem Kühler verbunden hat. Allmählich scheidet sich das schwerlösliche Hydrazid aus. Sobald so viel Alkohol abdestilliert ist, daß das Flüssigkeitsniveau im Kolben eben bis zur Marke reicht, bricht man den Versuch ab und läßt im Dunkeln erkalten. Die grauweiße, pulverförmige Ausscheidung wird abgesaugt und einigemal mit 50prozentigem Alkohol gewaschen. Aus der Mutterlauge lassen sich noch geringe Mengen der Substanz durch Zusatz von 50 ccm Wasser gewinnen. Einmal aus Alkohol umkristallisiert erhält man feine, fast farblose Prismen, die bei 199° schmelzen.

Ausbeute: 17 g = 90 % der Theorie.

Das „Hydrazidin-carbonsäurehydrazid" ist leicht löslich in kaltem Aceton, sehr leicht in kochendem Alkohol und Chloroform, schwer in Aether, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin, sehr leicht in Eisessig. Da es sich hieraus erst durch Übersättigen mit Bicarbonat wieder abscheiden läßt, so ist es so stark basisch, daß es schon mit jener schwachen Säure wasserlösliche Salze zu bilden vermag. Deswegen wird es auch von verdünnter Salz- und Schwefelsäure, und zwar farblos, aufgenommen. Natriumnitritzusatz erzeugt sofort milchige Trübung in der Lösung. Rauchende Salpetersäure zersetzt die Substanz sofort tiefgreifend. Der verdünnten Flüssigkeit entzieht Aether mit Leichtigkeit braungelbe Schmieren; im ungefärbten, sauren Anteil befinden sich nur geringe Mengen Diazoniumsalz.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1013 g Substanz gaben
0,1653 g CO_2 und
0,0472 g H_2O entsprechend
44,50 % C und 5,21 % H.

Stickstoffbestimmung:

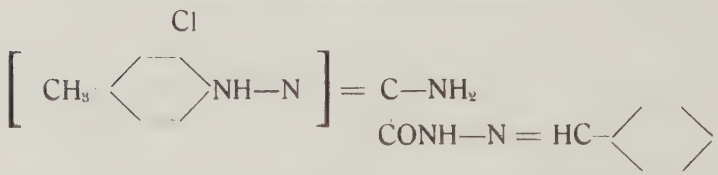
II. 0,0981 g Substanz gaben
26,0 ccm N bei
22° und 736 mm entsprechend
29,1 ccm N.

Chlorbestimmung:

III. 0,1530 g Substanz gaben
0,0904 g AgCl entsprechend
14,62 % Cl.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_9 H_{12} O N_5 Cl$	I	II	III
C = 44,70 %	44,50 %	—	—
H = 5,01 %	5,21 %	—	—
N = 28,99 %	—	29,10 %	—
Cl = 14,68 %	—	—	14,62 %.

α-Amidoα-[2-Chlor 4-methylphenylhydrazon]glyoxylsäure-(benzaldehyd-hydrazidrazon).



2,4 g „Hydrazid" werden in 88 ccm Alkohol gelöst, 1,2 g Benzaldehyd hinzugefügt und am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Schon nach wenigen Minuten tritt Gelbfärbung ein, die sich jedoch im Verlaufe des Prozesses nicht vertieft. Nach ½stündigem Kochen läßt man erkalten und erzeugt durch Reiben an der Wand des Gefäßes die kristallinische Abscheidung des Körpers, der abgesaugt 4mal mit wenig kaltem Alkohol gewaschen wird. Zweimal aus je 55 ccm Alkohol umkristallisiert, erhält man gelbe rhombische Blättchen, die bei 203° schmelzen.

Ausbeute: 2,6 g = 80 % der Theorie.

Der Körper löst sich sehr leicht in kaltem Aceton, gut in Eisessig und Chloroform, sehr schwer in siedendem Aether und Ligroin, schwer in Tetrachlorkohlenstoff, gut in kochendem Alkohol und kochendem Benzol. In konzentrierter Schwefelsäure ist er sehr leicht mit gelber Farbe löslich und bleibt auf Wasserzusatz in Lösung. 15prozentige

wässerige Natronlauge läßt die Substanz selbst beim Kochen unverändert, dagegen verursacht rauchende Salpetersäure sofortige Zersetzung unter Abscheidung brauner Zersetzungsprodukte, die in Aether leicht löslich sind.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1471 g Substanz gaben
0,314 g CO_2 und
0,0641 g H_2O entsprechend
58,22 % C und 4,88 % H.

Stickstoffbestimmung:

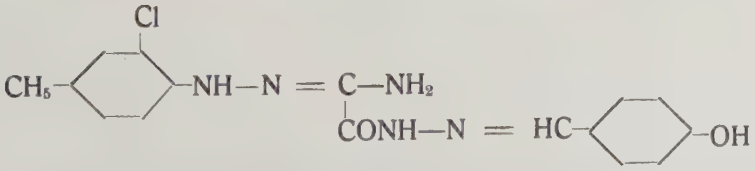
II. 0,1486 g Substanz gaben
27,4 ccm N bei
13° und 744 mm entsprechend
21,30 % N.

Chlorbestimmung:

III. 0,1432 g Substanz gaben
0,0618 g AgCl entsprechend
10,68 % Cl.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{16}H_{16}ON_5Cl$	I	II	III
C = 58,25 %	58,22 %	—	—
H = 4,89 %	4,88 %	—	—
N = 21,25 %	—	21,30 %	—
Cl = 10,76 %	—	—	10,68 %

α-Amidoα-[2-Chlor 4-methylphenylhydrazon]glyoxylsäure (p-Oxylbenzaldehyd-Hydrazidrazon).



Die Verkuppelung von 2,4 g „Hydrazid“ mit 1,3 g p-Oxybenzaldehyd in 88 ccm Alkohol wird durch 1½-

stündiges Kochen am Rückflußkühler bewirkt. Nach dem Erkaltenlassen scheidet man das Hydrazidrazon durch langsamen Zusatz von 30 ccm Wasser als grauweißes, kristallinisches Produkt ab, das zuerst aus 80, dann noch 2mal aus je 60 ccm abs. Alkohol umkristallisiert wird. Man erhält 2,4 g feine, hellgelbe, verfilzte Nadeln, die bei 245° schmelzen.

Das Präparat ist schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht löslich in Aceton, Nitrobenzol und kaltem Pyridin, sehr schwer in kochendem Aether, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Ligroin und Benzol, recht gut in heißem Alkohol, gut, und zwar unter Rotgelbfärbung, in heißem Eisessig. Konzentrierte Schwefelsäure löst den Körper leicht mit gelber Farbe; auf Wasserzusatz bleibt er in Lösung. Rauchende Salpetersäure bewirkt unter Aufschäumen sofortige Zersetzung, dabei färbt sich das Gemisch rotbraun. Durch Wasser wird daraus eine hellbraune Fällung erzielt, die sich leicht in Aether löst.

Das Vorhandensein der p-Oxygruppe im großen Molekül macht sich dadurch bemerkbar, daß der Körper sich mit Leichtigkeit farbschwach gelb in verdünnter Kalilauge löst und daraus durch Einleiten von Kohlendioxyd wieder ausgefällt werden kann.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1355 g Substanz gaben
0,2763 g CO_2 und
0,055 g H_2O entsprechend
55,61 % C und 4,54 % H.

Stickstoffbestimmung:

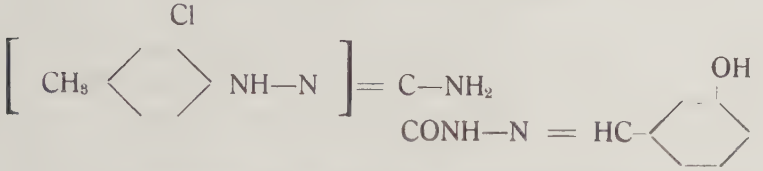
II. 0,1363 g Substanz gaben
24,3 ccm N bei
11,5° und 732 mm entsprechend
20,39 % N.

Chlorbestimmung:

III. 0,1421 g Substanz gaben
0,0598 g AgCl entsprechend
10,41 % Cl.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{16}H_{16}O_2N_5Cl$	I	II	III
C = 55,55 %	55,61 %	—	—
H = 4,67 %	4,54 %	—	—
N = 20,27 %	—	20,39 %	—
Cl = 10,26 %	—	—	10,41 %

α-Amidoα-[2-Chlor 4-methylphenylhydrazon]glyoxylsäure (m-Oxybenzaldehyd-Hydrazidrazon).



2,4 g „Hydrazid" werden in 88 ccm Alkohol gelöst und 1,4 g m-Oxybenzaldehyd hinzugegeben, wobei sofortige Dunkelgelbfärbung eintritt. Man erhitzt nun ½ Stunde am Rückflußkühler und läßt hierauf erkalten. Da selbst durch Reiben an der Gefäßwand sich nichts abscheidet, versetzt man mit 30 ccm Wasser. Nach 12 Stunden findet man gelbgrüne kristallinische Massen vor, die abgesaugt 4mal mit wenig verdünntem Alkohol gewaschen werden. Man kristallisiert 2mal aus je 75 ccm Alkohol um und erhält auf diese Weise ein hellgelbes kristallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 234°. Die Ausbeute beträgt 3,2 g = 92 % der Theorie.

Das Hydrazidin-carbonsäure-hydrazidrazon löst sich besonders leicht in Pyridin, leicht in kaltem Aceton, gut in siedendem Alkohol, schwer in kochendem Benzol, Aether, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und am wenigsten in Ligroin, ferner seiner meta-ständigen Hydroxylgruppe des Benzaldehydrestes wegen auch mit schwach gelber Farbe in ganz verdünnter Kalilauge. Aus ihr wird es durch Einleiten von Kohlendioxyd wieder ausgefällt. Die amphotere Natur der Verbindung kommt dadurch zum Ausdruck, daß sie sich — im Gegensatz zur vorstehenden — auch in kalter, verwässerter Salzsäure löst und daraus durch Bicarbonat ab-

geschieden werden kann. Konzentrierte Salpetersäure zerstört das Molekül unter Oxydation, Nitrierung und Diazobildung.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1385 g Substanz gaben
0,2825 g CO_2 und
0,0548 g H_2O entsprechend
55,63 % C und 4,43 % H.

Stickstoffbestimmung:

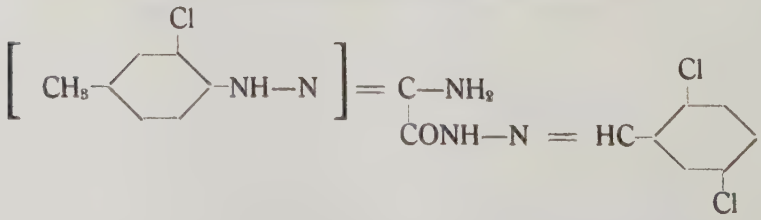
II. 0,1299 g Substanz gaben
22,9 ccm N bei
739 mm und 13° entsprechend
20,22 % N.

Chlorbestimmung:

III. 0,1483 g Substanz gaben
0,0624 g AgCl entsprechend
10,41 % Cl.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{16}H_{16}O_2N_5Cl$	I	II	III
C = 55,55 %	55,63 %	—	—
H = 4,67 %	4,43 %	—	—
N = 20,27 %	—	20,22 %	—
Cl = 10,26 %	—	—	10,41 %

α-Amidoα-[2-Chlor 4-methylphenylhydrazon]glyoxylsäure (2-5 Dichlorbenzaldehyd-Hydrazidrazon).



2,4 g „Hydrazid" werden in 88 ccm Alkohol gelöst und 1,9 g 2-5 Dichlorbenzaldehyd zugegeben. Die Flüssigkeit

färbt sich goldgelb. Man erhitzt nun am Rückflußkühler, wobei die Reaktion fast augenblicklich unter Abscheidung eines schweren, mikrokristallinischen gelben Körpers vor sich geht. Man kocht noch 10 Minuten länger, läßt erkalten, saugt ab und wäscht den Körper einigemal mit Alkohol aus. Aus großen Mengen siedenden Alkohols erhält man ihn analysenrein in Form von gelben Prismen.

Schmelzpunkt 262°. Ausbeute: 3,7 g = 93 % der Theorie.

Das Hydrazidrazon ist sehr schwer löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Benzol, Chloroform, Eisessig und Tetrachlorkohlenstoff, praktisch nicht in Ligroin, gut dagegen in kochendem Pyridin. Durch die beiden Chloratome im Benzaldehydrest ist auch insofern der Charakter der Verbindung stark beeinflußt, als die Basizität der Hydrazidin-(Amidrazongruppe) nicht mehr hinreicht, es in verdünnter Säure lösen zu können. Konzentrierte Schwefelsäure löst den Körper in der Kälte sehr langsam, erwärmt etwas schneller. Durch Wasser kann er wieder unverändert ausgefällt werden. Erhitzt tritt Zersetzung ein. 15%ige wässerige Natronlauge läßt die Substanz selbst bei längerem Kochen unverändert. Rauchende Salpetersäure bewirkt unter lebhafter Reaktion Rotbraunfärbung.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1550 g Substanz gaben
0,2737 g CO_2 und
0,0481 g H_2O entsprechend
48,16 % C und 3,47 % H.

Stickstoffbestimmung:

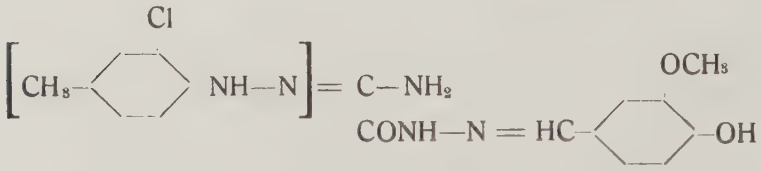
II. 0,1486 g Substanz gaben
22,5 ccm N bei
13,5° und 747 mm Dr. entspr.
17,52 % N.

Chlorbestimmung:

III. 0,1537 g Substanz gaben
0,1669 g AgCl entsprechend
26,86 % Cl.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{16}H_{14}ON_5Cl_3$	I	II	III
C = 48,18 %	48,16 %	—	—
H = 3,54 %	3,47 %	—	—
N = 17,58 %	—	17,52 %	—
Cl = 26,69 %	—	—	26,86 %

α-Amidoα-[2-Chlor 4-methylphenylhydrazon]glyoxylsäure (p-Oxy m-methoxybenzaldehydrazidrazon).



2,4 g „Hydrazid" werden in 88 ccm Alkohol gelöst, 1,6 g Vanillin in Substanz hinzugefügt und 45 Minuten am Rückflußkühler erhitzt. Es tritt sofort Gelbfärbung ein. Während des Kochens wird öfters die oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche entstehende weiße Abscheidung (wahrscheinlich unverändertes Hydrazid) durch Umschwenken zurückgespült. Man läßt erkalten und versetzt mit 25 ccm Wasser. Die kristallinische Ausscheidung wird abgesaugt, einigemal mit kaltem Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet. Aus der Mutterlauge erhält man durch Zusatz von 30 ccm Wasser noch ca. 0,5 g des Körpers, die gewaschen mit der zuerst gewonnenen Menge in 120 ccm Alkohol gelöst werden. Fügt man 25 ccm Wasser hinzu, so kommen feinste grauweiße Nädelchen zum Vorschein, die bei 215° schmelzen.

Ausbeute: 2,9 g = 77 % der Theorie.

Das Hydrazidrazon löst sich ungemein leicht in Pyridin, sehr leicht in kaltem Aceton, leicht in siedendem absolutem Alkohol und Eisessig, schwer in Aether, Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, unschwer in verdünnter Lauge, aus der es durch Kohlendioxyd wieder abgeschieden wird. Seiner amphoteren Natur entsprechend wird es von konzen-

trierter Schwefelsäure gelb aufgenommen und beim Verdünnen nicht abgeschieden. Kaliumnitritzusatz erzeugt sofort eine milchige Trübung.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1457 g Substanz gaben
0,2902 g CO_2 und
0,0607 g H_2O entsprechend
54,32 % C und 4,66 % H.

Stickstoffbestimmung:

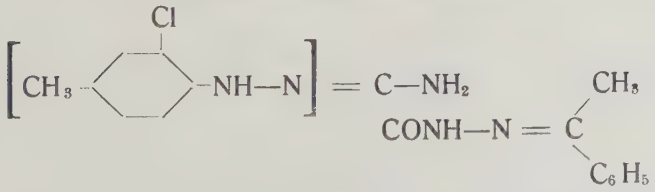
II. 0,1416 g Substanz gaben
23 ccm N bei
14° und 746 mm entsprechend
18,73 % N.

Chlorbestimmung:

III. 0,1502 g Substanz gaben
0,0576 g AgCl entsprechend
9,49 % Cl.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{17}H_{18}O_3N_5Cl$	I	II	III
C = 54,31 %	54,32 %	—	—
H = 4,83 %	4,66 %	—	—
N = 18,65 %	—	18,73 %	—
Cl = 9,44 %	—	—	9,44 %

α-Amidoα-[2-Chlor 4-methylphenylhydrazon]glyoxylsäure (Acetophenon-Hydrazidrazon).



Während sich die vorgenannten Aldehyde mit dem Amidrazoncarbonsäurehydrazid unschwer verkuppeln lassen, muß man molekulare Mengen des letzeren (2,4 g) mit 1,4 g

Acetophenon schon 15 Stunden am Rückflußkühler mit 88 ccm Alkohol kochen, bis die Reaktion beendet ist. Beim Erkalten scheidet sich dann eine mißfarbige kristallinische Masse aus, die 3mal aus je 250 ccm Alkohol umkristallisiert wurde. So erhält man lange filzige Nadeln vom Schmelzpunkt 229°. Ausbeute: 2,8 g = 82 % der Theorie.

Das Ketohydrazidrazon löst sich sehr leicht in Pyridin, leicht in heißem Eisessig und in kochendem Aceton, gut in siedendem Chloroform, etwas schwieriger in Alkohol und Benzol, schwer in Aether, Tetrachlorkohlenstoff und schlecht in Ligroin. Charakteristisch ist sein Verhalten gegen konzentrierte Salzsäure: es löst sich darin in der Kälte zunächst mit schwach gelblicher Farbe auf und dann erstarrt das Ganze unter geringer Wärmeentwicklung zu dem kristallinischen Brei eines salzsauren Salzes. Gleichzeitig tritt der charakteristische Geruch nach Acetophenon auf. Verdünnt man mit Wasser, so erhält man eine fast klare Lösung, der man mit Leichtigkeit das Keton durch Aether entziehen kann. Zur Identifizierung wurde es isoliert und in sein bei 105° schmelzendes Phenylhydrazon: $CH_3 . C_6 H_5 — C = [N — N H C_6 H_5]$ übergeführt. Übersättigt man die saure Lösung mit Soda, so scheidet sich das Oxalsäuremonohydrazid [2-Chlor 4-methylphenylhydrazon]säure-(amid) aus. Abfiltriert und gewaschen schmilzt es ohne weiteres bei 197° unter Zersetzung anstatt bei 199°. Es reduziert schon in der Kälte, ammoniakal. Silbersalzlösung.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1364 g Substanz gaben
0,2961 g CO_2 und
0,0651 g H_2O entsprechend
59,21 % C und 5,34 % H.

Stickstoffbestimmung:

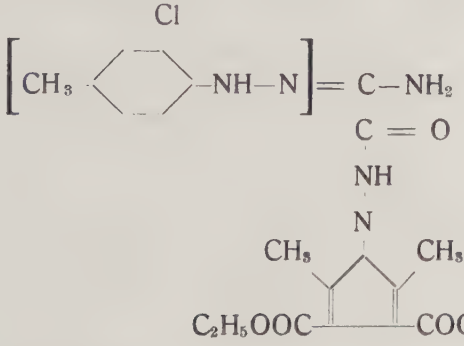
II. 0,127 g Substanz gaben
22,4 ccm N bei
14,5° und 747 mm entsprechend
20,33 % N.

Chlorbestimmung:

III. 0,1342 g Substanz gaben
0,0573 g AgCl entsprechend
10,56 % Cl.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{17}H_{18}ON_5Cl$	I	II	III
C = 59,36 %	59,21 %	—	—
H = 5,28 %	5.34 %	—	—
N = 20,38 %	—	20,33 %	—
Cl = 10,32 %	—	—	10,56 %

[α-Amidoα-(2-Chlor 4-methylphenylhydrazon)] glyoxylsäure [N 2-5 dimethylpyrrol 3-4-dicarbonsäureester] amid.



3,6 g Amidrazoncarbonsäurehydrazid werden in 142 ccm Alkohol mit 4 g Diacetbernsteinsäureester 14 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten scheiden sich schöne, große, schwach gelbliche, schwere Kristalle ab. Abgesaugt und mit Alkohol gewaschen wiegt diese 1. Menge 5,1 g. Von der Mutterlauge destilliert man 62 ccm ab. Aus der eingeengten Flüssigkeit fallen dann noch weiter 1,1 g aus. I wird einmal aus 160 ccm, II dreimal aus je 40 ccm Alkohol umkristallisiert. Man erhält den neuen „Hydrazon-pyrrol-abkömmling" so in fast farblosen Rhomboedern.

Schmelzpunkt 228°. Ausbeute: 5,8 = 90 % der Theorie.

Er ist in siedendem Aceton leicht löslich, gut in kochendem Eisessig, schwer in kochendem Alkohol, Benzol und Chloroform, sehr schwer in Ligroin, Aether und Tetrachlorkohlenstoff. Er löst sich ferner in kalter konzentrierter Schwefelsäure sehr langsam, leichter beim Erwärmen mit gelber Farbe. Durch Wasser wird er aus dieser Lösung unzersetzt ausgefällt. Rauchende Salpetersäure bewirkt unter lebhafter Reaktion Zersetzung. Selbst kochende 15-prozentige Natronlauge ist ohne Einwirkung auf das Präparat.

Das [α-Amidoα-(2-Chlor 4-methylphenylhydrazon)]-glyoxylsäure[N 2-5 dimethylpyrrol 3 . 4 dicarbonsäureester]-amid löst sich beim Verreiben unschwer in konzentrierter Salzsäure, ohne daß sich daraus später ein Chlorhydrat abscheidet. Hinzufügen von wenig Wasser genügt, um den unveränderten Körper wieder rein weiß abzuscheiden.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1375 g Substanz gaben
0,2733 g CO_2 und
0,0677 g H_2O entsprechend
54,21 % C und 5,51 % H.

Stickstoffbestimmung:

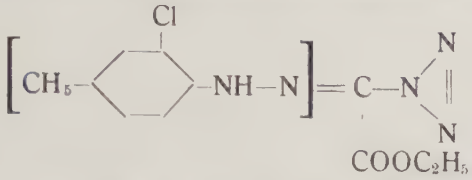
II. 0,1305 g Substanz gaben
17,7 ccm N bei
15° und 732 mm entsprechend
15,28 % N.

Chlorbestimmung:

III. 0,1494 g Substanz gaben
0,0468 g AgCl entsprechend
7,75 % Cl.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{21}H_{26}O_5N_5Cl$	I	II	III
C = 54,34 %	54,21 %	—	—
H = 5,65 %	5,51 %	—	—
N = 15,11 %	—	15,28 %	—
Cl = 7,65 %	—	—	7,75 %

α-Azidoα-[2-Chlor 4-methylphenylhydrazon]glyoxylsäureester.



Man fügt einer heißen Lösung von 4,2 g α-Chlorα-[2-Chlor 4-methylphenylhydrazon]glyoxylsäureester in 75 ccm 96prozentigem Alkohol eine kochende Lösung von 1,5 Natriumazid in 25 ccm Wasser hinzu. Die Lösung färbt sich sofort dunkler. Man kühlt rasch mit fließendem Wasser, wobei fast augenblicklich eine hellgelbe dichte Abscheidung erfolgt, die vor Licht geschützt abgesaugt und mit verdünntem Alkohol und anschließend mit Wasser gewaschen wird. Zur Reinigung des Körpers benützt man am besten so viel Eisessig, daß man schon durch schwaches Erwärmen eine vollständige Lösung erzielt. Man setzt nun langsam Wasser hinzu, bis sich eine geringe Menge des Körpers abgeschieden hat und löst diese durch schwaches Erwärmen. Beim Erkalten scheiden sich lange, hellgelbe, glänzende Nadeln ab, die vor Licht geschützt an der Luft getrocknet werden. Alkohol eignet sich nicht als Reinigungsmittel, da schon bei geringer Temperaturerhöhung Gasentwicklung beobachtet werden kann. Um einwandfreie Analysenresultate zu erhalten, darf der Körper auf keinen Fall längere Zeit liegen.

Die Substanz schmilzt unter lebhafter Zersetzung bei 98°. Ausbeute: 2,8 g = 65 % der Theorie. Die zersetzliche Verbindung löst sich leicht in heißem Alkohol und Eisessig, sehr leicht in Aceton, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Aether, gut in Ligroin. Mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, löst sich die Substanz mit dunkelgrüner Farbe, die sofort unter starker Zersetzung des Körpers in Dunkelbraun übergeht. Wasserzusatz verursacht milchige Trübung. Konzentrierte Salpetersäure bewirkt augenblicklich Zersetzung unter Abscheidung eines Öls, das von Aether mit gelber Farbe aufgenommen wird. Mit 15 %

wässeriger Natronlauge erwärmt, beobachtet man vollständige Zerstörung unter Abscheidung schwarzer Massen. Interessant ist die Einwirkung von Hydrazinhydrat, Phenylhydrazin und aliphatischen Aminen auf den „Azidoester". Während Aethylamin und Phenylhydrazin erst gegen 40° bezw. 70° unter lebhafter Gasentwicklung damit reagieren, wirken Methylamin und Hydrazinhydrat schon in der Kälte sehr stark darauf ein. Durch vorsichtigen Wasserzusatz erhält man u. a. bei Anwendung von Hydrazinhydrat einen kristallinischen Körper, der jedoch nicht näher untersucht wurde.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1069 g Substanz gaben
0,1830 g CO_2 und
0,0384 g H_2O entsprechend
46,69 % C und 4,02 % H.

Stickstoffbestimmungen:

II. 0,1301 g Substanz gaben
28,9 ccm N bei
18° und 731 mm entsprechend
24,61 % N.

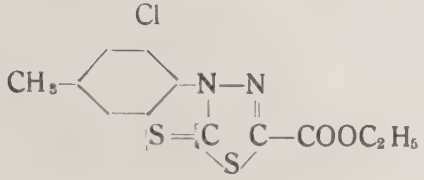
III. 0,1043 % Substanz gaben
23,6 ccm N bei
19° und 736 mm entsprechend
24,83 % N.

Chlorbestimmung:

IV. 0,1194 g Substanz gaben
0,0615 g AgCl entsprechend
12,74 % Cl.

Berechnet für:		Gefunden:		
$C_{11}H_{12}O_2N_5Cl$	I	II	III	IV
C = 46,87 %	46,69 %	—	—	—
H = 4,30 %	4,02 %	—	—	—
N = 24,88 %	—	24,61 %	24,83 %	—
Cl = 12,59 %	—	—	—	12,74 %

4-[2-Chlor 4-methylphenyl] [1-Thio 3-4 biazolonsulfid] 2-Carbonsäureester.



2,7 g feinst gepulverter α-Chlorα-[2-Chlor 4-methylphenylhydrazon]glyoxylsäureester werden in 25 ccm Alkohol suspendiert. Zu dieser Suspension bringt man eine Lösung von 1,7 g Kaliumxanthogenat in 3,5 ccm Wasser. Das Gemisch wird ganz vorsichtig auf einer Asbestplatte über kleinster Flamme erhitzt. Zwischen 60° und 70° löst sich alles; es tritt offenbar Reaktionswärme auf. Gleichzeitig scheidet sich Kaliumchlorid ab. Die Temperatur von 65° wird 20 Minuten beibehalten. Erkaltet scheidet sich ein orangegelbes Öl ab, das auf Zusatz von 15 ccm Alkohol und Erwärmen auf 60° wieder in Lösung geht. Beim Erkalten erfolgt kristallinische Ausscheidung, die sich von dem Chlorkalium deutlich abhebt und durch tropfenweisen Zusatz von Wasser vermehrt wird. Der Körper wird nach mehrstündigem Stehen abgesaugt, erst mit 60%igem Alkohol, dann mit Wasser gewaschen. In 20 ccm Alkohol gelöst, wobei man die Temperatur wiederum nicht über 70° steigen läßt, erhält man durch tropfenweisen Zusatz von Wasser ein schwefelgelbes, kristallinisches Pulver.

Ausbeute: 2 g = 66 % der Theorie. Schmelzpunkt: 92°.

Das „Thiobiazolonsulfid" löst sich gut in kaltem Aceton, Aether, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und Benzol, weniger gut in heißem Ligroin, leicht in heißem Alkohol und heißem Eisessig. Die beiden zuletzt genannten Lösungsmittel eignen sich am besten zur Reinigung des Körpers. Konzentrierte Schwefelsäure bewirkt rasche Lösung unter Gelbfärbung. Durch Wasserzusatz erfolgt unter Auftreten eines lauchartigen Geruches eine weiße Fällung. 15%ige wässerige Natronlauge läßt den Körper bei gewöhnlicher

Temperatur unverändert; beim Kochen färbt er sich, ohne sich zu lösen, hellbraun. In rauchender Salpetersäure löst er sich unter Aufschäumen mit braunroter Farbe, welche nach kurzem Stehen in hellgelb übergeht; Wasserzusatz verursacht eine weiße Fällung.

Kohlenwasserstoffbestimmungen:

I. 0,1024 g Substanz gaben
0,1726 g CO_2
0,0307 g H_2O entsprechend
45,97 % C und 3,36 % H.

II. 0,1386 g Substanz gaben
0,2335 g CO_2 und
0,0422 g H_2O entsprechend
45,95 % C und 3,41 % N.

Stickstoffbestimmungen:

III. 0,1508 g Substanz gaben
12 ccm N bei
15° und 745 mm entsprechend
9,13 % N.

IV. 0,1320 g Substanz gaben
10,8 ccm N bei
21,5° und 736 mm entsprechend
9,00 % N.

Chlorbestimmungen:

V. 0,1534 g Substanz gaben
0,0702 g AgCl entsprechend
11,32 % Cl.

VI. 0,1429 g Substanz gaben
0,0656 g AgCl
11,36 % Cl.

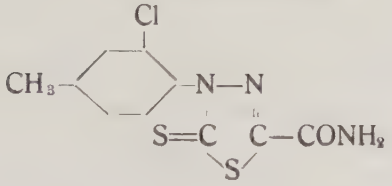
Schwefelbestimmungen:

VII. 0,1451 g Substanz gaben
0,2124 g $BaSO_4$ entsprechend
20,11 % S.

VIII. 0,1534 g Substanz gaben
0,2263 g $BaSO_4$ entsprechend
20,27 % S.

	Berechnet für:			Gefunden:					
$C_{12}H_{11}O_2N_3S_2Cl$	I		II	III	IV	V	VI	VII	VIII
C =	45,76 %	45,97 %	45,95 %	—	—	—	—	—	-
H =	3,52 %	3,36 %	3,41 %	—	—	—	—	—	—
N =	8,90 %	—	—	9,13 %	9,00 %	—	—	—	—
Cl =	11,27 %	—	—	—	—	11,32 %	11,36 %	—	—
S =	20,38 %	—	—	—	—	—	—	20,11 %	20,27 %

4-[2-Chlor 4-methylphenyl] [1-Thio 3-4 biazolonsulfid] 2-Carbonsäureamid.



2,4 g α-Chlorα-[2-Chlor 4-methylphenylhydrazon]glyoxylsäureamid werden mit 40 ccm Alkohol (96 %) übergossen und eine Lösung von 1,7 g Kaliumxanthogenat in 3 ccm Wasser hinzugefügt. Das Gemisch erhitzt man langsam auf 65°, wobei vollständige Lösung eintritt. Plötzlich erfolgt eine kristallinische Abscheidung, wobei sich die gelbe Kombination deutlich von dem gebildeten Kaliumchlorid unterscheidet. Man läßt bei 65° bis 70° noch 20 Minuten stehen und saugt nach dem Erkalten den Niederschlag ab. Nach tüchtigem Auswaschen mit Wasser wird an der Luft getrocknet. Das erhaltene Präparat ist nicht einheitlich. Durch fraktionierte Kristallisation aus Alkohol lassen sich geringe Mengen eines hellgrünen, in Alkohol außerordentlich schwer löslichen Körpers gewinnen, der nicht näher untersucht wurde. Das „Thiobiazolonsäureamid" stellt ein gelblichweißes kristallinisches Pulver dar, das bei 231° schmilzt.

Ausbeute: 1,6 g = 60 % der Theorie.

Das „Thiobiazolonsulfidsäureamid" löst sich leicht in heißem Aceton, gut in heißem Eisessig, schwer in Alkohol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoffen, sehr schwer in Benzol, Ligroin und Aether. Beim Kochen mit Hydrazinhydrat entwickelt sich reichlich Schwefelwasserstoff.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper schwach erwärmt mit grünlich-gelber Farbe, die sich bei stärkerem Erhitzen etwas aufhellt. Kocht man die Lösung, so treten erst nach ca. ½ Minute tiefgehende Zersetzungserscheinungen auf. Aus der durch schwaches Erwärmen hergestellten Lösung läßt sich der Körper durch viel Wasser unverändert ausfällen. Rauchende Salpetersäure löst den Körper schon bei gewöhnlicher Temperatur mit braunroter Farbe. 1 Minute später hellt sich die Lösung plötzlich sehr stark auf und wird auf Zusatz einiger Tropfen Wasser farblos. Weiteres Hinzufügen von Wasser erzeugt keine Fällung; bei längerem Stehen trübt sich die Flüssigkeit ziemlich stark unter Abscheidung eines kristallinischen dunkelgelben Pulvers, das unter Zersetzung bei 135° schmilzt. Bei Einwirkung von 15prozentiger wässeriger Natronlauge läßt sich selbst beim Kochen keine Veränderung wahrnehmen, dagegen verursacht Kochen mit 33prozentiger Lauge Abscheidung eines an der Oberfläche schwimmenden gelbroten Öls, das sich beim Erkalten schwer zu Boden setzt.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1262 g Substanz gaben
0,1935 g CO_2 und
0,0330 g H_2O entsprechend
41,82 % C und 2,92 % H.

Stickstoffbestimmung:

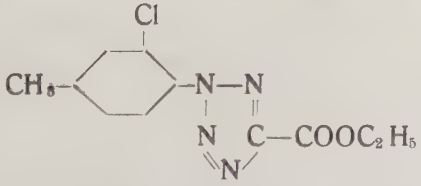
II. 0,1296 g Substanz gaben
17,2 ccm N bei
15° und 730 mm entsprechend
14,91 % N.

Chlorbestimmung:
0,1171 g Substanz gaben
0,0598 g AgCl entsprechend
12,63 % Cl.

Schwefelbestimmung:
0,1425 g Substanz gaben
0,2348 g $BaSO_4$ entsprechend
22,64 % S.

Berechnet für:		Gefunden:		
$C_{10}H_8ON_3ClS_2$	I	II	III	IV
C = 42,00 %	41,82 %	—	—	—
H = 2,82 %	2,92 %	—	—	—
N = 14,71 %	—	14,91 %	—	—
Cl = 12,41 %	—	—	12,63 %	—
S = 22,45 %	—	—	—	22,64 %

3-[2-Chlor 4-methylphenyl]1-2-3-4 Tetrazol 5-Carbonsäureester.



5 g α-Amidoα-[2-Chlor 4-methylphenylhydrazon]glyoxylsäureester werden in 25 ccm Alkohol gelöst, 15 ccm 38%ige Salzsäure hinzugefügt und mit Eiswasser gekühlt. Man gibt nun tropfenweise 13 ccm 20%ige Natriumnitritlösung hinzu. Das Zwischenprodukt, das als weißer, massiger Niederschlag alsbald ausfällt, wird wegen seiner leichten Zersetzlichkeit sofort weiterverarbeitet. Man saugt es ab, wäscht tüchtig mit verdünntem Alkohol und eiskaltem Wasser nach, löst es sofort in 25 ccm Alkohol und kocht ¼ Stunde am Rückflußkühler, wobei plötzlich ein Aufhellen der Lösung

eintritt. Man setzt 5 ccm Wasser hinzu und läßt erkalten, wobei sich feinste, fast weiße Nädelchen abscheiden, die noch einmal aus Alkohol umkristallisiert bei 103° schmelzen.

Ausbeute: 3,1 g = 62 % der Theorie.

Der Körper löst sich sehr gut in Aceton, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, gut in Alkohol, Aether, Ligroin und Eisessig. Sowohl konzentrierte Schwefelsäure, als auch rauchende Salpetersäure bewirken schon in der Kälte sofortige Lösung; durch Wasserzusatz kann aus beiden Solutionen der unveränderte „Aryltetrazolcarbonsäureester" ausgefällt werden, was auf die außerordentliche Beständigkeit des Tetrazolringes zurückzuführen ist.

Beim Kochen mit 15 % Natronlauge erfolgt Lösung.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1264 g Substanz gaben
0,2304 g CO_2 und
0,0452 g H_2O entsprechend
49,71 % C und 4,00 % H.

Stickstoffbestimmung:

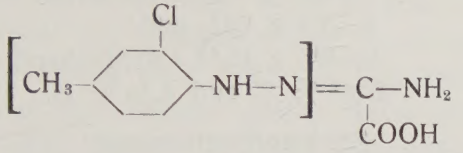
II. 0,1415 g Substanz gaben
26,6 ccm N bei
20° und 737 mm entsprechend
20,85 % N.

Chlorbestimmung:

III. 0,1404 g Substanz gaben
0,0754 g AgCl entsprechend
13,29 % Cl.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{11}H_{11}O_2N_4Cl$	I	II	III
C = 49,52 %	49,71 %	—	—
H = 4,16 %	4,00 %	—	—
N = 21,02 %	—	20,85 %	—
Cl = 13.30 %	—	—	13,29 %

α-Amidoα-[2-Chlor 4-methylphenylhydrazon]glyoxylsäure.



10g α-Amidoα-[2-Chlor 4-methylphenylhdyrazon]glyoxylsäureester werden mit 50 ccm 20%iger Kalilauge übergossen und ganz langsam am besten auf einer Metallplatte über dem Wasserbade unter fortgesetztem Umschwenken erhitzt. Der Körper verfärbt sich, wird grünlich und sobald eine dunkelbraune Lösung entstanden ist, verdünnt man mit 100 ccm Wasser. Zur dunkelgrünen Lösung des Kaliumsalzes gießt man 50 ccm verdünnte Essigsäure, wobei die Carbonsäure als dicker, grauweißer Niederschlag ausfällt. Sofort abgesaugt, wird tüchtig mit Wasser gewaschen und sofort aus 2½ Ltr. Wasser umkristallisiert. Der Körper zersetzt sich leicht beim Umkristallisieren; es ist vorteilhaft, das Wasser nicht ganz zum Kochen kommen zu lassen. Man erhält auf diese Weise grauweise Nadeln, die bei 133 ° gelb, dann immer dunkler werden und bei 137 ° zu einer dunkelroten Flüssigkeit schmelzen.

Ausbeute 6,5 g = 73 % der Theorie.

Die Säure ist sehr schwer löslich in kochendem Aceton, Aether, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform, fast unlöslich in Ligroin und Benzol. Kochender Alkohol löst den Körper etwas leichter, heißer Eisessig gut. Rauchende Salpetersäure löst die Substanz sofort unter Aufbrausen mit rotbrauner Farbe. Auf Wasserzusatz erfolgt gelbe Trübung, die durch Ausschütteln mit Aether verschwindet. 15prozentige wässrige Natronlauge verursacht keine Veränderung. Beim Erhitzen tritt unter Gelbfärbung Lösung ein, woraus beim Erkalten sich ein hellbrauner flockiger Niederschlag abscheidet. Konzentrierte Schwefelsäure löst den Körper mit gelber Farbe; setzt man Wasser zu, so bleibt die Lösung bestehen, wird jedoch farblos.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1024 g Substanz gaben
0,1789 g CO_2 und
0,0398 g H_2O entsprechend
47,65 % C und 4,35 % H.

Stickstoffbestimmung:

II. 0,0902 g Substanz gaben
15,4 ccm N bei
23,5 ° und 733 mm entsprechend
18,53 % N.

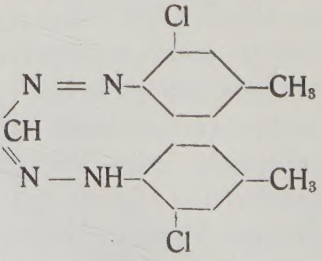
Chlorbestimmung.

III. 0,1326 g Subst. gaben
0,0841 g Ag Cl entspr.
15,69 % Cl.

IV. 0,1434 g Subst. gaben
0,0910 g Ag Cl entspr.
15,70 % Cl.

Berechnet für:			Gefunden:	
$C_9 H_{10} O_2 N_3 Cl$	I	II	III	IV
C = 47,46 %	47,65 %	—	—	—
H = 4,43 %	4,35 %	—	—	—
N = 18,47 %	—	18,53 %	—	—
Cl = 15,58 %	—	—	15,69 %	15,70 %

2,2'-Dichlor 4,4'-Dimethylformazylwasserstoff.



14 g fast weiße, trockene, fein gepulverte α-Amido-α-[2-Chlor 4-methylphenylhydrazon] glyoxylsäure werden in einen

Rundkolben gebracht, ohne die oberen Teile des Kolbens mit dem Pulver zu bestäuben. Das Ganze wird in ein Schwefelsäurebad getaucht und langsam erhitzt. Sowie sich das Pulver am Rande rötlich färbt, wird die Wärmezufuhr etwas abgestellt, dann nach Bedarf wieder etwas gesteigert, bis alles in eine zähe dunkelrote Masse übergegangen ist, die nur noch schwach und langsam Blasen wirft. Man taucht nun ein Thermometer in die Masse und bringt die Temperatur langsam auf 150°. Diese Temperatur wird einige Minuten beibehalten, worauf man auf 100° abkühlt und 10 ccm Alkohol hinzufügt. Unter Kühlen wird mit einem Glasstabe gerührt, bis sich allmählich eine dicke kristallinische rote Masse abgeschieden hat, die scharf abgesaugt 2mal aus je 25 ccm Alkohol umkristallisiert wird. Man erhält so prächtige dunkelrote Nadeln, die bei 142° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 0,9 % = 9 % der Theorie. Bei einem zweiten Versuch wurden die bei dem Vorgang sich reichlich abscheidenden Gase aufgefangen, sie konnten als Ammoniak und Kohlensäure identifiziert werden. Der Körper ist leicht löslich in kaltem Aceton, Tetrachlorkohlenstoff, Aether und Chloroform, sehr leicht in Benzol, gut in heißem Alkohol, Eisessig und Ligroin. Konzentrierte Schwefelsäure löst ihn mit blauer Farbe, die rasch über rotviolett, weinrot in gelb übergeht; nach einigem Stehen hat die Lösung endlich dunkelgrüne Farbe angenommen. Löst man die Substanz in Benzol und schüttelt mit konzentrierter Schwefelsäure, so treten dieselben Farben auf; zum Schluß wird das Benzol farblos, die Säure dagegen dunkelgrün. Setzt man nun vorsichtig überschüssige Lauge hinzu und schüttelt um, so nimmt das Benzol eine Rosafärbung an, während die wässrige alkalische Lösung sich gelb färbt. Durch überschüssige Säure verschwindet die Rosafärbung wieder. Mit 15prozentiger wässeriger Natronlauge erhitzt, nimmt diese eine intensive blaurote Farbe an. Kalte, rauchende Salpetersäure erzeugt eine rotgelbe Lösung, die durch Wasserzusatz milchig wird. Die Trübung verschwindet beim Hinzufügen von Benzol.

Molekulargewichtsbestimmung:

Angewandte Menge Substanz	0,3095 g
Angewandte Menge Benzol	19,1306 g
Erstarrungspunkt des Benzols im Mittel	4,859 °
Erstarrungspunkt der Lösung im Mittel	4,611 °
Gefrierpunktserniedrigung	0,248 °

$$\text{Molekulargewicht} = 100 \times \frac{51 \times 0{,}3095}{0{,}248 \times 19{,}1306} = 332{,}7$$

Berechnetes Molekulargewicht: 321,07
Gefunden: 332,7.

Kohlenwasserstoffbestimmungen:

I. 0,1106 g Subst. gaben 0,2270 g CO_2 und 0,0460 g H_2O entspr. 55,98 % C u. 4,65 %.

II. 0,1061 g Subst. gaben 0,2178 g CO_2 und 0,0437 g H_2O entspr. 55,99 % C und 4,61 %.

Stickstoffbestimmungen:

III. 0,1087 g Subst. gaben 17,0 ccm N bei 15,5° und 729 mm entspr. 17,49 % N.

IV. 0,1092 g Subst. gaben 16,9 ccm N bei 13,5° und 740 mm entspr. 17,74 % N.

V. 0,1070 g Subst. gaben 16,4 ccm N bei 13,5° und 744 mm entspr. 17,67 % N.

Chlorbestimmungen:

VI. 0,1116 g Subst. gaben 0,10 g Ag Cl entspr. 22,17 % Cl.

VII. 0,110 g Subst. gaben 0,0982 g Ag Cl entspr. 22,08 % Cl.

Berechnet für:			Gefunden:				
$C_{15}H_{14}N_4Cl_2$	I	II	III	IV	V	VI	VII
C = 56,06 %	55,98 %	55,99 %	—	—	—	—	—
H = 4,40 %	4,65 %	4,61 %	—	—	—	—	—
N = 17,45 %	—	—	17,49 %	17,74 %	17,67 %	—	—
Cl = 22,09 %	—	—	—	—	—	22,17 %	22,08 %